



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
FACOLTÀ DI SCIENZE MM. FF. NN.

Dipartimento di Geoscienze
Direttore Prof.ssa Cristina Stefani

Corso di laurea magistrale in
GEOLOGIA E GEOLOGIA TECNICA

**MISURE SPERIMENTALI DELLE PROPRIETÀ
TERMICHE ED ANALISI NUMERICA DEI
PROCESSI DI TRASPORTO DI CALORE NEI
MATERIALI LITICI**

Relatore: Prof. Antonio Galgaro

Correlatore: Dott. Matteo Cultrera

Laureando: Pietro De Mori

Anno accademico 2016/2017

A mamma e papà

Abstract

Understanding heat transport mechanism in lithic materials is very significant for geothermal applications; nevertheless we still can't fully comprehend this process. This thesis attempts to investigate the factors that affect heat conduction at micro and mesoscale. This study has been taken experimentally and using numerical modelling. This study is based on direct measurements of physical and thermal properties of 47 lithic and crystalline samples. Results show that samples' thermal parameters depend on their values of density and porosity. Achievements have been validated by a bibliographic research. Values published by more than thirty authors have been used to create a helpful database for future studies. Numerical modelling allowed understanding heat conduction process at microscopic scale. The models that have been created simulate heat conduction in a trachyte thin section. Physical and thermal parameters measured experimentally have been assigned to mineral phases. This allowed us to recognize the phases that mostly affects heat conduction, to understand their relevance and to evaluate the possibility to use a numerical modelling software to study heat transport at the microscale and its convergence with experimental measurements. It could be study in deep by creating models of other lithologies.

Riassunto

La comprensione dei meccanismi di trasporto del calore nei materiali litici ha grande rilevanza per le applicazioni geotermiche; tuttavia questo processo non è stato interamente compreso. Il presente lavoro di tesi si propone di indagare i fattori che condizionano il processo di conduzione del calore nelle rocce alla micro e alla mesoscala. Lo studio è stato condotto sperimentalmente e tramite modellazione numerica. Lo studio si basa sulle misure dirette delle proprietà fisiche e termiche di 47 tra campioni litici e cristallini. I risultati ottenuti dalle indagini effettuate evidenziano una prevalente dipendenza dei parametri termici dalle fasi mineralogiche presenti e dalle condizioni di porosità e densità tipiche dei campioni analizzati. Una ricerca di letteratura, sulla base di fonti di varia

natura di oltre trenta autori, implementata con i risultati ottenuti nel presente studio, ha consentito la creazione di un database utile in vari campi di ricerca nonché nell'impiego di materiali rocciosi per scopi termici. L'analisi numerica agli elementi finiti, condotta a titolo di esempio in una sezione sottile di roccia trachitica, ha consentito la realizzazione di un modello di conduzione di calore alla scala microscopica allo scopo di comprendere nel dettaglio le modalità di trasferimento termico nei materiali analizzati. Ad ogni fase minerale competente alla sezione di roccia analizzata sono stati assegnati i parametri fisici e termici misurati sperimentalmente, consentendo di evidenziare le fasi dominanti i processi analizzati e stimarne il contributo relativo. È stata inoltre effettuata una validazione del modello ottenuto con i dati misurati, ottenendo una buona corrispondenza, a testimonianza della bontà del metodo seguito.

Ringraziamenti

Desidero ringraziare tutti quelli che mi hanno aiutato nella realizzazione di questa tesi. Innanzitutto il Prof. Antonio Galgaro e il Dott. Matteo Cultrera che hanno saputo consigliarmi al meglio e che sono sempre stati disponibili.

Un sentito ringraziamento va ai miei genitori e a Carolina che mi hanno sempre sostenuto ed aiutato e grazie ai quali ho potuto raggiungere questo traguardo.

Desidero infine ringraziare tutte le altre persone che mi sono state d'aiuto durante questa esperienza: il Dott. Aurelio Giaretta, la Dott.ssa Alessandra De Lullo, Leonardo Tauro, il Dott. Lorenzo Raccagni e Stefano Castelli.

Sommario

1.	Introduzione	1
2.	Proprietà petrofisiche delle rocce	5
2.1	Proprietà fisiche	5
2.1.1	Massa volumetrica.....	5
2.1.2	Porosità.....	6
2.2	Proprietà termiche.....	6
2.2.1	Capacità termica	7
2.2.2	Effusività termica	7
2.2.3	Diffusività termica.....	7
2.2.4	Conducibilità termica	8
2.2.5	Divided bar apparatus.....	12
2.2.6	Line source method	14
2.2.7	Optical scanning method	15
2.2.8	Flash Method	17
3.	Stato dell'arte	19
3.1	Conducibilità termica delle rocce	19
3.2	Condizioni sperimentali e strumentazione.....	19
3.3	Conducibilità termica dei minerali	23
4.	Test di laboratorio	33
4.1	Campionatura e preparazione dei provini.....	33
4.2	Determinazione delle proprietà fisiche dei campioni	35
4.2.1	Pesata a secco in aria	36
4.2.2	Pesata in condizioni sature in acqua.....	36
4.2.3	Pesata in condizioni sature in aria	36
4.2.4	Determinazione della massa volumica apparente	36
4.2.5	Determinazione della porosità aperta	37
4.3	Determinazione delle proprietà termiche dei campioni.....	37
4.3.1	C-Therm TCi	38
4.3.2	Metodo di misura.....	40
5.	Risultati sperimentali	43
5.1	Treatmento dati.....	43
5.1.1	Parametri fisici	43

5.1.2	Parametri termici	44
5.2	Risultati.....	47
5.2.1	Rocce sedimentarie	50
5.2.2	Rocce magmatiche	51
5.2.3	Rocce metamorfiche.....	53
5.3	Discussione dei risultati.....	54
6.	Modellazione numerica	57
6.1	Realizzazione dell'immagine	57
6.2	Impostazione del problema.....	59
6.2.1	Condizioni al contorno	60
6.2.2	Parametri dei materiali	61
6.3	Analisi di sensitività	63
6.4	Back analysis	69
7.	Conclusioni	73
8.	Bibliografia	75
	Allegato. Litologie dei campioni analizzati	80

1. Introduzione

Da decenni l'aumento della popolazione globale e l'innalzamento della qualità della vita ha causato un incremento del consumo di combustibili fossili e un conseguente aumento delle emissioni di anidride carbonica. Le conseguenze di questa eccessiva immissione di CO₂ sono enormi e hanno portata globale.

Un primo importante passo per mitigare questi cambiamenti si è fatto con la Convenzione quadro delle Nazioni Unite sui cambiamenti climatici del 1992 che ha portato alla stipulazione del Protocollo di Kyoto (sottoscritto nel 1997) che prevede l'obbligo di operare una riduzione delle emissioni di elementi di inquinamento in una misura non inferiore all'8,65% rispetto alle emissioni registrate nel 1985. Una serie di accordi e trattati è seguita fino ad arrivare al 12 dicembre 2015 quando i 196 paesi partecipanti alla XXI Conferenza delle Parti dell'UNFCCC firmano l'Accordo di Parigi, il primo accordo globale, che *“mira a rafforzare la risposta globale alla minaccia dei cambiamenti climatici [...] tramite:*

- *Il mantenere l'aumento della temperatura media globale ben al di sotto di 2 °C rispetto ai livelli preindustriali, e proseguire l'azione volta a limitare l'aumento di temperatura a 1,5° C rispetto ai livelli pre-industriali, riconoscendo che ciò potrebbe ridurre in modo significativo i rischi e gli effetti dei cambiamenti climatici*
- *L'aumentare la capacità di adattamento agli effetti negativi dei cambiamenti climatici e promuovere lo sviluppo resiliente al clima e a basse emissioni di gas ad effetto serra, di modo che non minacci la produzione alimentare*
- *Il rendere i flussi finanziari coerenti con un percorso che conduca a uno sviluppo a basse emissioni di gas ad effetto serra e resiliente al clima”*

Questi obiettivi possono essere raggiunti sfruttando le energie rinnovabili e promuovendone l'innovazione e l'ottimizzazione.

In quest'ottica è nato il progetto Cheap-GSHPs acronimo di *“Cheap and efficient application of reliable Ground Source Heat Exchangers and Pumps”* il cui

obiettivo è di creare impianti di scambio geotermico superficiali efficienti e sicuri riducendone i costi di installazione oltre a sviluppare un DSS (*Decision Support System*) e altri strumenti che valutino aspetti geologici, fattori economici, progettazione, installazione e messa in servizio di impianti geotermici a bassa entalpia. Il Dipartimento di Geoscienze dell'Università degli studi di Padova è uno dei partner che partecipano a questo progetto; le ricerche svolte sono in ambito geologico e riguardano la valutazione delle proprietà termiche di rocce e materiali non consolidati, lo studio del contesto geologico e climatico delle nazioni partecipanti al progetto, lo sviluppo mappe tematiche utili per l'installazione di impianti geotermici a bassa entalpia e l'identificazione di casi studio specifici per diversi contesti geologico-climatici

Nell'ambito di questo progetto si inserisce il presente lavoro di tesi. Questo lavoro di tesi è diviso in due parti: la prima, sperimentale, è volta alla caratterizzazione delle proprietà fisiche e termiche di 37 campioni litici, la seconda - di modellazione - è volta allo studio della propagazione del calore all'interno di una roccia, alla microscala.

Per uno studio geotermico dettagliato e quantitativo è necessario misurare le conducibilità termiche delle rocce specifiche del sito (Kappelmeyer & Haenel, 1974) pertanto le litologie rappresentate sono quelle del contesto geologico italiano. Infatti i campioni sono stati raccolti per la maggior parte in Italia e in minor numero in Irlanda, altro paese partecipante al progetto, relativamente alla parte litoide. La parte relativa ai suoli non consolidati viene trattata in altri studi non compresi in questo lavoro di tesi. Cheap-GSHPs. La scelta delle litologie risponde alla necessità di rappresentare in maniera soddisfacente l'assetto stratigrafico medio presente nei siti dimostrativi del progetto. I dati raccolti contribuiranno allo sviluppo di un database che raccoglie dati sulle proprietà termiche delle rocce e che potrà essere sfruttato per l'ottimizzazione di impianti geotermici. Le proprietà fisiche dei campioni (massa volumica apparente e porosità aperta) sono state determinate secondo il metodo di prova della norma UNI EN 1936, mentre le proprietà termiche (conducibilità termica, diffusività termica, capacità termica, in condizioni sia anidre che sature) attraverso uno strumento che utilizza il *modified transient plane method* (TCi) in ambiente a temperatura controllata. I dati ottenuti sperimentalmente sono stati confrontati con dati bibliografici di diversi autori.

La seconda parte della tesi prevede l'utilizzo dei dati e delle misure raccolte ed è finalizzata alla creazione di un modello numerico in grado di descrivere il trasporto del calore nel sottosuolo. Tale modello è stato costruito sulla base di un'immagine ottenuta utilizzando la spettrometria XRF su una sezione sottile di trachite. Ad ogni minerale è stato assegnato un valore di conducibilità termica ed è stata modellata la risposta del sistema all'applicazione di un impulso di calore. Il modello di simulazione è stato realizzato utilizzando un software che utilizza il metodo degli elementi finiti per simulare il flusso di acque sotterranee, il trasferimento di massa e il flusso di calore in un mezzo poroso (FeFLOW). Le simulazioni mirano a riprodurre a livello di microscala (sezione sottile 3x5cm) i valori effettivamente misurati sullo stesso campione alla mesoscala (7x7 cm). Inoltre si vuole studiare il processo di conduzione del calore alla scala dei minerali all'interno di una roccia.

2. Proprietà petrofisiche delle rocce

2.1 Proprietà fisiche

2.1.1 Massa volumetrica

La massa volumetrica o densità (ρ) è una proprietà intensiva ed è definita come il rapporto di massa (m) e volume (V) di un corpo:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (1)$$

La massa volumetrica si misura nel Sistema Internazionale in Kg/m^3 , nel sistema CGS in g/cm^3 oppure equivalentemente in g/mL .

In ambito geologico-geotecnico si fa riferimento a:

- Peso di volume, definito come il rapporto tra massa totale e volume totale del campione (Eq. 2). La massa totale è rappresentata dalla somma di massa della matrice e quella dei pori mentre il volume totale è rappresentato dalla somma del volume della matrice e del volume dei pori. In questo caso dunque la densità sarà funzione di mineralogia, porosità e del mezzo che riempie i pori (tale contributo sarà trascurabile nel caso siano riempiti da aria cioè in condizioni anidre).

$$\gamma = \frac{m_{matrice} + m_{pori}}{V_{matrice} + V_{pori}} \quad (2)$$

- Densità della matrice, definita semplicemente come il rapporto fra massa e volume della matrice, ovvero senza considerare i pori:

$$\rho_{matrice} = \frac{m_{matrice}}{V_{matrice}} \quad (3)$$

2.1.2 Porosità

La porosità è una grandezza scalare che quantifica la quantità di pori all'interno di un mezzo (una roccia in questo caso). Anche in questo caso si possono distinguere, in ambito geotecnico e non solo, due diversi parametri:

- Porosità totale, definita come il rapporto tra il volume dei pori (V_p) e il volume totale (V_{tot}):

$$p_{tot} = \frac{V_p}{V_{tot}} = \frac{V_{tot} - V_{matrice}}{V_{tot}} \quad (4)$$

- Porosità aperta (p_a), anche detta efficace, gravifica o interconnessa riguarda solo i pori che sono connessi fra di loro, quelli che possono contenere fluidi liberi di muoversi per effetto della forza di gravità:

$$p_a = \frac{V_a}{V_{tot}} \quad (5)$$

2.2 Proprietà termiche

Il processo di conduzione di calore in un mezzo segue la legge di Fourier:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \lambda_{ij} \nabla T \quad (6)$$

Dove q è la quantità di calore, t è il tempo, λ_{ij} è il tensore di conducibilità termica e T è la temperatura.

2.2.1 Capacità termica

La capacità termica è definita come la quantità di calore (ΔQ) fornita per innalzare la temperatura di (ΔT):

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad (7)$$

L'unità di misura della capacità termica è J/K. La capacità termica è messa in relazione con il calore specifico c_p (ossia la quantità di energia assorbita o ceduta da una massa unitaria di sostanza con un aumento o una diminuzione della temperatura di un grado, che si misura in J/Kg·K) e la massa m del corpo dalla relazione:

$$C = c_p \cdot m \quad (8)$$

2.2.2 Effusività termica

È una grandezza fondamentale per lo studio del regime termico transitorio. L'effusività termica (e) è l'attitudine di un corpo a trasmettere un flusso di calore in regime transitorio. Caratterizza la rapidità con cui cambia la temperatura di una superficie se sottoposta a un flusso termico. Materiali con valori elevati di effusività termica sono in grado di trasferire energia velocemente alle sollecitazioni esterne. L'

$$e = \sqrt{c_p \cdot \lambda \cdot \rho} \quad (9)$$

Dove c_p è il calore specifico, λ la conducibilità termica e ρ la densità del mezzo. L'unità di misura nel SI è il J/(s^{1/2}Km²).

2.2.3 Diffusività termica

Si tratta di un parametro che descrive la penetrazione dell'onda termica in un materiale. La diffusività termica è una caratteristica intrinseca del corpo in quanto

dipende esclusivamente da parametri relativi al materiale di cui è composto. Pertanto controlla la distribuzione della temperatura in funzione del tempo. È descritta dal rapporto:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho c_p} \quad (10)$$

Dove c_p è il calore specifico, λ la conducibilità termica e ρ la densità del mezzo. L'unità di misura nel SI è il m^2/s .

2.2.4 Conducibilità termica

Si considera la conducibilità termica nei solidi nel caso in cui il trasferimento di calore che avvenga per conduzione. Il calore può essere trasferito anche per convezione e irraggiamento ma queste due componenti sono trascurabili nelle misure effettuate.

La conducibilità termica (Eq. 11) è la misura dell'attitudine di una sostanza a trasmettere il calore. Viene definita come la quantità di calore che fluisce per unità di tempo (Q) attraverso un'area unitaria (A) di un determinato materiale a causa della formazione di un gradiente unitario di temperatura ($\Delta T/L$).

Nelle unità del Sistema internazionale, la conducibilità termica è misurata in Watt su metro-Kelvin ($\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$).

$$\lambda = \frac{Q \cdot L}{\Delta T \cdot A} \quad (11)$$

La conducibilità termica nelle rocce è dipendente da una serie di parametri:

- Litologia
- Composizione mineralogica
- Struttura e tessitura
- Porosità
- Grado di saturazione

- Anisotropia

I tre parametri fisici che hanno maggior importanza sono: porosità, contenuto d'acqua e mineralogia. Oltre a questi, la conducibilità termica è vincolata anche alle variabili intensive temperatura e pressione.

a. Parametri fisici

- Porosità. Costituisce un fattore molto importante per le rocce sedimentarie e quelle vulcaniche, rocce quindi con un volume dei vuoti rilevante. Per le rocce plutoniche e metamorfiche riveste un ruolo minore. Il valore di conducibilità termica dipende dal mezzo con cui sono riempiti i vuoti e dal suo valore di conducibilità termica ma generalmente c'è una correlazione inversa tra conducibilità termica e porosità. In particolare nelle rocce sedimentarie la conducibilità termica diminuisce all'aumentare della dimensione dei granuli poiché il grado di compattazione diminuisce aumentando il volume dei pori.
- Densità: direttamente proporzionale alla conducibilità termica dipende essenzialmente dalla mineralogia, dalla tessitura e struttura della roccia; in rocce sedimentarie dipende anche dal grado di compattazione del sedimento. I risultati ottenuti da Gangyan (2005) indicano una correlazione positiva tra conducibilità termica e densità per valori compresi tra 2100 e 2600 Kg/m³ mentre il grado di correlazione risulta quasi nullo per rocce con una densità compresa fra 2620 e 2850 Kg/m³. Sono state individuate molte correlazioni tra densità e conducibilità termica tra cui quelle di Dachnov & Djakonov (1952) e Cermak & Rybach (1982). Queste corrispondenze dipendono sempre da parametri, determinabili sperimentalmente, che presentano una grande variabilità; perciò non potranno fornire dati accurati.
- Grado di saturazione. A parità di porosità la conducibilità termica generalmente aumenta all'aumentare del grado di saturazione in quanto la conducibilità termica del fluido che riempie i pori sarà maggiore di quella dell'aria. L'effetto del grado di saturazione tuttavia varia al variare della

geometria dei pori. Per rocce con una porosità elevata (sedimentarie e vulcaniche), considerando di partire da una condizione anidra, all'aumentare del grado di saturazione ho inizialmente un forte aumento della conducibilità termica, il tasso di incremento decresce drasticamente aumentando progressivamente contenuto d'acqua. In rocce a bassa porosità, in cui i pori sono essenzialmente costituiti da fratture, il comportamento è diverso: il rapporto tra grado di saturazione e conducibilità termica rimane pressoché costante (Clauser & Hungen, 1995).

- Litologia. Questo fattore dipende a sua volta dalla mineralogia. Si possono riscontrare correlazioni tra il contenuto in un determinato minerale e la conducibilità termica. In generale si può osservare un aumento dei valori di conducibilità termica all'aumentare del contenuto di grani di quarzo e feldspato in rocce plutoniche e metamorfiche. La conducibilità termica non dipende solo dalla sua tessitura e composizione mineralogica ma anche dal suo grado di cristallizzazione che influisce sulla porosità. Rocce con una struttura cristallina mostrano λ più elevate di rocce vitree o amorfe della stessa composizione (Harmaty, 1970).
- Anisotropia. Questo parametro indica la variazione delle proprietà fisiche di una roccia in funzione della direzione lungo cui vengono misurate. La variabilità dei valori di conducibilità termica è dovuta a tre fattori: l'anisotropia dei cristalli che formano la roccia, la loro disposizione e l'orientazione di pori e fratture (Schon, 2011). Per indicare il grado di anisotropia A_λ dei valori di conducibilità termica si utilizza il rapporto:

$$A_\lambda = \frac{\lambda_{parallela}}{\lambda_{perpendicolare}} \quad (12)$$

Per ottenere il valore di bulk della roccia è necessario conoscere il tensore di conducibilità termica.

b. *Variabili intensive*

- Temperatura: è il parametro che maggiormente influenza la conducibilità e gli altri parametri termici. Le due grandezze sono inversamente proporzionali ma la conducibilità non diminuisce allo stesso modo all'aumentare della temperatura per tutti i tipi di roccia. Infatti rocce con più bassi valori di λ a bassa temperatura tendono a mantenere costane tale valore. Rocce sedimentarie subiscono una riduzione dei valori di conducibilità termica fino a circa 300°C dopo di che si assestano tra 1 e 1,5 W/mK, in rocce plutoniche la conducibilità decresce meno se c'è un alto contenuto in feldspati; in rocce metamorfiche c'è una forte riduzione se il contenuto di quarzo è alto. Infine è difficile stabilire una correlazione tra conducibilità termica e temperatura nel caso di rocce vulcaniche.
- Pressione: aumentando la pressione litostatica il volume dei vuoti all'interno del mezzo si riduce. Questo causa un aumento della conducibilità termica. Tale aumento però non è costante ma si ha in tre step: aumentando la pressione fino a 15 KPa si ha la chiusura delle fratture e dei microcracks della roccia; fino a 40 KPa non si hanno cambiamenti sostanziali; infine per pressioni maggiori di 40 Kpa si ha la riduzione della porosità efficace con un ulteriore aumento della conducibilità termica del campione (Clauser e Huenges, 1995)

Le metodologie utilizzate per la determinazione della conducibilità termica delle rocce sono molte. Si distinguono due tipi di apparato quelli operanti in regime stazionario (*steady state*) e quelli operanti in regime transitorio (*transient* o *non steady state*).

Nelle tecniche stazionarie la temperatura del campione viene misurata quando il sistema è in equilibrio e la temperatura non cambia in funzione del tempo, è stazionaria appunto. Il vantaggi che offre questa tecnica sono una formulazione matematica piuttosto semplice ed una sorgente di calore che deve fornire un segnale costante. D'altra parte gli apparati sperimentali devono essere ben progettati ed efficienti; inoltre questo tipo di misure richiede tempi piuttosto lunghi per essere portato a termine.

Nelle tecniche transitorie la misura di temperatura del campione si effettua durante il processo di riscaldamento dello stesso; la sorgente di calore non genera un segnale costante ma variabile nel tempo. Questo metodo garantisce la riduzione dei tempi di acquisizione con lo svantaggio di richiedere un'analisi matematica più complessa rispetto ad una tecnica stazionaria. Inoltre variazioni di capacità termica possono influenzare l'accuratezza della misura dei valori di conducibilità termica.

Di seguito verranno trattati brevemente i metodi che più comunemente sono stati utilizzati per la determinazione dei parametri termici di rocce e minerali in letteratura. Questi sono:

- *Divided bar apparatus*
- *Line source method*
- *Optical scanning method*
- *Flash method*

Le tecniche, come evidenziato da Popov et al. (1999) hanno una buona corrispondenza. La divergenza è generalmente minore del 4%.

2.2.5 *Divided bar apparatus*

Il *divided bar apparatus* è stato il primo strumento ad essere sviluppato per la misura della conducibilità termica (*cfr.* Bullard, 1939) ed è stato successivamente perfezionato da vari autori Birch (1950), Sass et al. (1971), Blackwell & Spafford (1987). Si tratta di un metodo steady state compartivo in cui la caduta di temperatura attraverso un disco di roccia in condizioni sature è comparata con quella attraverso un disco di materiale standard di conducibilità nota. Lo standard di riferimento è quasi sempre quarzo vetroso; in alternativa può essere utilizzato un campione di quarzo cristallino con l'asse ottico coincidente con quello dell'apparato che è composto da una serie di elementi impilati. I campioni sono cilindrici e hanno tipicamente un diametro di 30-50 mm e uno spessore di 10-30 mm; sono sotto vuoto e saturati con acqua. Un carico assiale di 4-6 Mpa è applicato per evitare l'apertura di microcricche durante il riscaldamento. I campioni sono compresi tra due dischi di metallo che fungono da misuratori del flusso di calore. Questi sono costituiti da uno strato di materiale a conducibilità

termica note compreso tra due dischi di metallo (tipicamente rame) che sono forati permettendo l'inserimento di due termometri ai capi del campione. Generalmente la misura della temperatura è garantita da due termocoppie o termistori che vengono poste all'interno dei dischi di rame per ridurre il gradiente di temperatura attraverso la superficie del campione e da minimizzare la sensibilità delle termocoppie ad eventuali eterogeneità sulla faccia del provino (Blackwell & Spafford, 1982). I valori di temperatura, così ottenuti, alle estremità del provino vengono utilizzati per determinazione della conducibilità termica del campione applicando l'equazione:

$$A_{\lambda} = \frac{\lambda_{parallela}}{\lambda_{perpendicolare}} \quad (13)$$

Dove ΔT è la differenza di temperatura misurata tra punti diversi del campione, λ_{ref} è la conducibilità termica apparente di riferimento che si ricava durante la misura dello standard di riferimento utilizzandone il valore di conducibilità termica e α è un fattore di correzione che prende in considerazione le differenze nel diametro e nello spessore tra standard e campione.

I provini devono essere cilindrici, le due facce devono essere piane e lisce e un elemento di contatto dev'essere utilizzato all'interfaccia tra campione ed elementi riscaldati per minimizzare la resistenza di contatto (McGuinness et al. 2014). Il *divided bar method* quindi può essere facilmente utilizzato per l'analisi di campioni litici, specialmente cristallini. Tuttavia il metodo è applicabile anche a celle riempite di polveri.

Il vettore del gradiente di temperatura è diretto lungo l'asse del provino quindi il valore di conducibilità che si ottiene con questa tecnica è monodimensionale. La determinazione del tensore di conducibilità termica nelle tre direzioni è possibile solo attraverso una serie di misure indipendenti su facce orientate in modo diverso del campione (Popov et al. 1995).

Più recentemente il metodo è stato implementato utilizzando una sorgente di calore variabile nel tempo permettendo di ottenere i valori di conducibilità, capacità ed effusività termica contemporaneamente (*cf.* Bording et al. 2016).

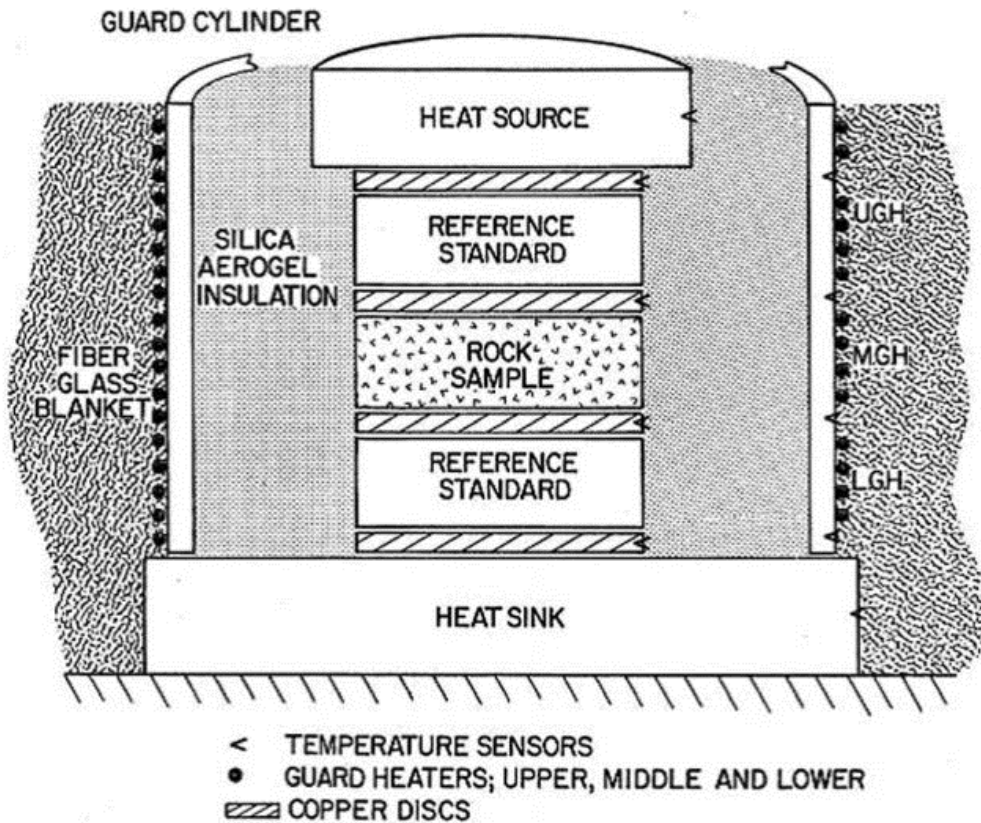


Figura 1. Diagramma schematico di un divided bar apparatus da Sibbitt et al. (1979).

2.2.6 Line source method

Il *line source method* o *needle probe method*, sviluppato da Von Herzen & Maxwell (1959) è una tecnica non stazionaria. Questo metodo è basato sulla teoria di una sorgente lineare infinita di calore con una potenza costante per unità di lunghezza. La temperatura nel provino varia in funzione della distanza dalla sorgente, della sua temperatura e del tempo. Vengono misurate le temperature in funzione del tempo sia durante il processo di riscaldamento e quello di raffreddamento una volta spenta la sorgente di calore. Utilizzando i valori ottenuti si può ricavare conducibilità e diffusività termica del campione.

La sorgente approssima bene una sorgente infinita quando il rapporto tra lunghezza e diametro della sonda è maggiore di 30 e quando la temperatura della sonda è misurata al centro della stessa (Popov et al 1999). Quest'ultima è costituita da un'asta d'acciaio al cui interno si trovano un elemento riscaldante, due termocoppie e materiale isolante.

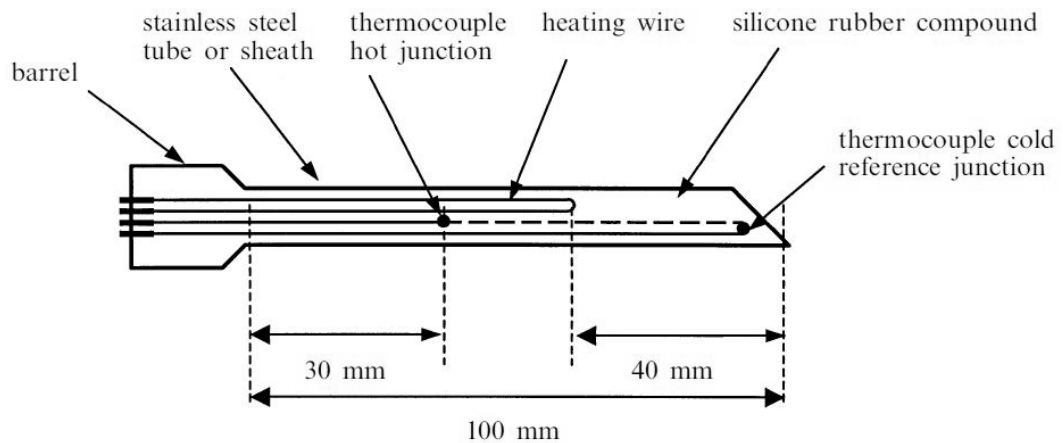


Figura 2. Schema di un sensore visto in sezione (da Lockmuller et al. 2003).

Il primo sensore di temperatura è posizionato vicino al cavo sorgente di calore mentre la seconda è posta al vertice dell'asta in modo da poter misurare la temperatura a distanza costante dalla sorgente senza risentire della sua influenza (Figura 2).

I campioni che possono essere analizzati con questa tecnica possono essere solidi oppure aggregati di particelle. Nel primo caso la sonda può essere inserita in un foro praticato nel campione oppure può essere posta tra la superficie del provino e un materiale scarsamente conduttivo: *half space line source* (Popov et al. 1999). In entrambi i casi il contatto tra campione e sonda deve essere garantito da un sottile strato di grasso secondo le norme ASTM. Le misure inoltre possono essere svolte su polveri, saturate di acqua distillata, ottenute sia da aggregati policristallini che da cristalli singoli. I vantaggi sono due: poter analizzare campioni di piccole dimensioni e ottenere una purezza elevata del materiale analizzato. Lo svantaggio di utilizzare un campione in polvere d'altra parte è quello di perdere tutte le informazioni riguardo all'anisotropia del campione (Clauser & Huenges, 1995). Le polveri ottenute dalla macinazione devono essere inserite in una cella cilindrica. Durante questa fase grande attenzione deve essere posta al grado di impaccamento dei grani. La conducibilità termica delle polveri infatti è molto sensibile alla densità del provino (Lockmuller et al. 2003).

2.2.7 Optical scanning method

Questo metodo, sviluppatosi tra gli anni '80 e '90 prevede di eseguire una scansione sulla superficie del campione con una fonte di calore continuo. In combinazione un sensore di temperatura (un radiometro) si muove a distanza

costante e alla stessa velocità della sorgente. I due elementi si muovono contemporaneamente su una piattaforma mobile.

Il sensore registra il massimo incremento di temperatura (Φ) lungo la linea di riscaldamento dopo il passaggio della sorgente. Il tasso di incremento della temperatura è dato dall'equazione:

$$\Phi = \frac{Q}{2\pi x \lambda} \quad (14)$$

Dove Q è la potenza della sorgente, x è la distanza tra sorgente e sensore e λ è la conducibilità termica del mezzo analizzato.

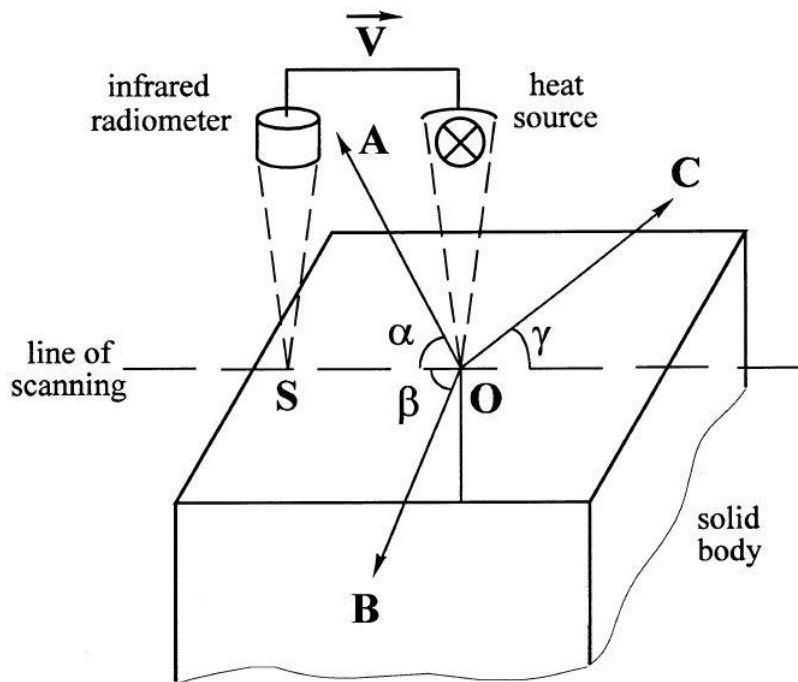


Figura 3. Principio di operazione dell'optical scanning method (Popov et al. 1999). A, velocità di scansione; O area riscaldata dalla sorgente; S area del radiometro; A, B, C assi principali della conducibilità termica.

L'optical scanning method è una tecnica comparativa: il massimo incremento di temperatura viene misurato per uno standard di riferimento e per il campione da analizzare. Il rapporto dei due valori ottenuti permette di determinare la conducibilità termica del provino. I valori di conducibilità termica ottenuti forniscono informazioni sull'anisotropia del campione. I dati sono raccolti lungo la linea di scansione e perpendicolarmente ad essa quindi le conducibilità termiche misurate saranno relative a due assi mutuamente perpendicolari (Popov, 1995). L'optical scanning method permette inoltre di misurare le variazioni di

conducibilità termica lungo la linea di scansione e quindi di quantificare il grado di eterogeneità del campione.

Il materiale necessario per effettuare un'analisi termica con questo metodo è nettamente inferiore a quello richiesto dalle altre tecniche. È possibile analizzare provini che presentano sulla superficie asperità fino ad un millimetro, quindi la lucidatura non è necessaria. Per minimizzare l'influenza di una variazione nei coefficienti di riflessione, la superficie deve essere rivestita da uno strato di materiale ottico di pochi micron.

Questa tecnica garantisce una grande velocità di misurazione, la capacità di svolgere misure non a contatto con la superficie del campione e la possibilità di misurare direttamente l'anisotropia del campione (Popov et al. 1999).

L'accuratezza della tecnica è del 3%, la precisione del 2% (Mottaghy et al. 2005).

2.2.8 *Flash Method*

La metodologia più utilizzata in tempi recenti per la determinazione delle proprietà termiche delle rocce è il *flash method*. Il metodo ha conosciuto una crescita esponenziale dalla sua introduzione nel 1961 da parte di Parker et al. Garantisce rapidità e facilità di esecuzione delle misure.

La tecnica si basa sull'immissione di un breve ed intenso impulso di luce sulla superficie di un campione cilindrico molto sottile. La temperatura viene misurata sulla faccia del campione non irraggiata in funzione del tempo; si tratta quindi di una tecnica non stazionaria. Dal termogramma ottenuto si calcola il valore di diffusività secondo l'Eq:

$$\alpha = \frac{138 d^2}{\sqrt{t}} \quad (15)$$

Dove d è lo spessore del campione e t è il tempo.

Questa tecnica prevede che la diffusività termica sia misurata per una piccola porzione di materiale (10mm di diametro e 1mm di spessore). Questo è essere considerato un vantaggio, tuttavia può rappresentare un problema per i materiali compositi quando una porzione tanto piccola di materiale non può essere considerata rappresentativa di tutto il mezzo (Gaal et al. 2004).

Il *flash method* è una tecnica di confronto: il rapporto tra le curve di temperatura misurate per uno standard e per un provino fornirà i dati per calcolare la diffusività termica di quest'ultimo. Le due misure devono essere condotte nelle stesse condizioni per evitare di introdurre errori sistematici.

3. Stato dell'arte

3.1 Conducibilità termica delle rocce

Le raccolte di dati riguardanti le proprietà termiche delle rocce inevitabilmente includono dati che sono eterogenei sotto molti aspetti, come composizione mineralogica, porosità, grado di saturazione e condizioni sperimentali. A questi fattori è dovuta la grande variabilità nei valori di conducibilità termica per una determinata litologia. Come evidenziato da Clauser e Huenges (1995) infatti, il contributo dei fattori petrofisici, nella misura della conducibilità termica, varia da roccia a roccia.

In Figura 4 sono riportati i valori ottenuti da ASHRAE (2011), Banks (2012), Bloomer (1981), Chiasson et al. (2000), Gangyan (2005), Lee & Deming (1998), Lienhard (2011), Midtomme et al. (1998), Moiseiyenko et al. (1970), Motthaghy et al. (2008), Ozkharman et al (2008), Park et al. (2004), Pasquale et al. (2011), Reiter & Tovar (1982), Robertson (1988), Schon (2011), Yasar et al. (2008), VDI 4640 Blatt (2010).

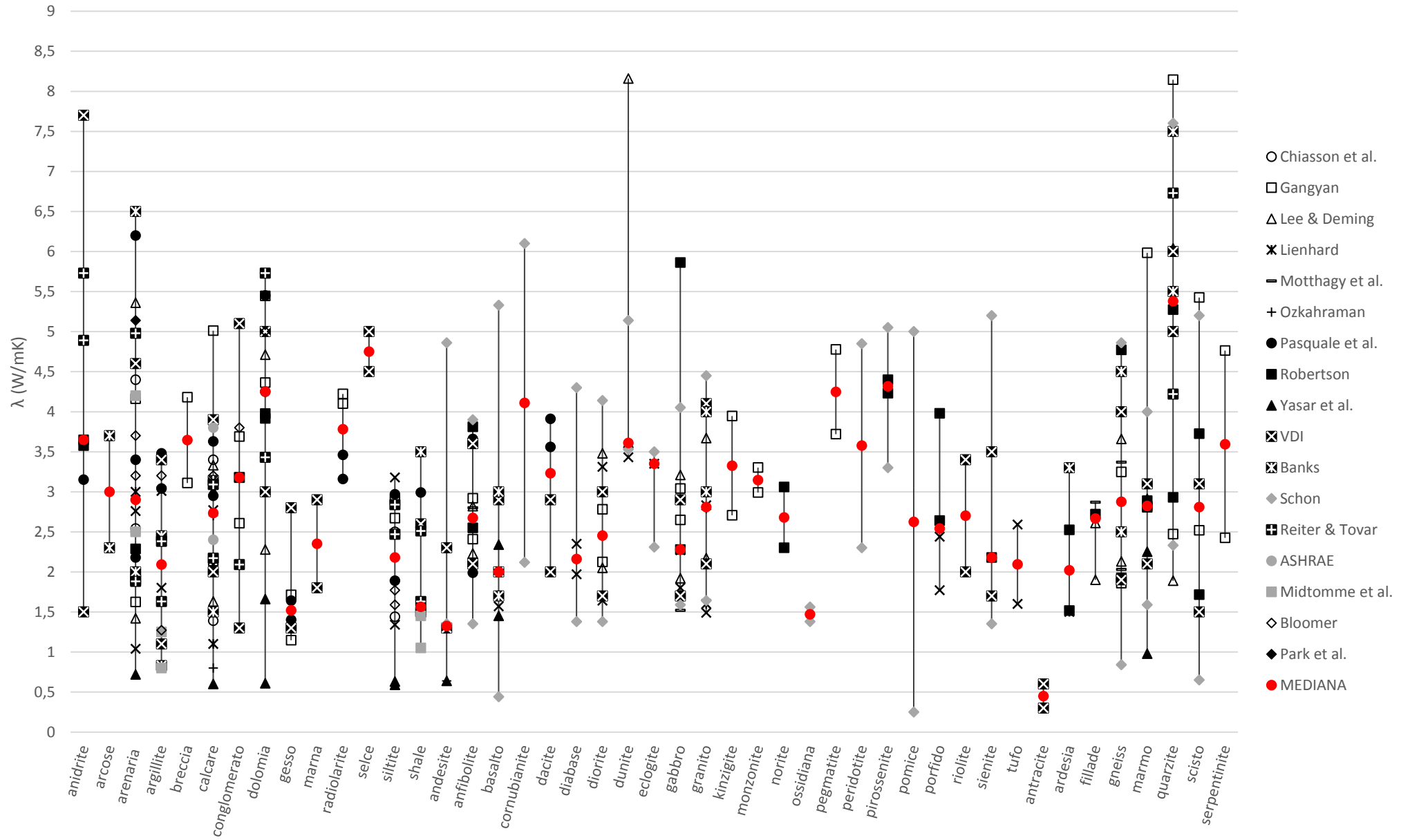
3.2 Condizioni sperimentali e strumentazione

I valori di conducibilità termica sono stati ottenuti nella quasi totalità dei casi in condizioni anidre. Non sono stati presi in considerazione, per questo confronto i valori ottenuti a pressione e/o temperatura di molto superiori a quella ambiente (1 atm, 293K).

Il grafico riporta, quando presenti, i valori massimo e minimo di conducibilità termica individuati da ogni autore. I range di conducibilità termica sono molto variabili. Questo può dipendere da una serie di fattori:

- Variabilità litologica del campione, che comprende tutte le caratteristiche petrofisiche e petrogenetiche della roccia. Queste sono: variabilità composizionale e nell'associazione mineralogica, porosità, densità, grado di compattazione, e di cristallinità e anisotropia ed eterogeneità del provino.

Figura 4. Variabilità nei valori di conducibilità termica indicata da diversi autori.



- Strumentazione utilizzata.
- Condizioni sperimentali quali temperatura e pressione a cui è stato acquisito il dato e grado di saturazione del campione. Per esempio i risultati di Yasar et al. (2008) si attestano in genere tra i valori più bassi. Ciò è dovuto probabilmente alla metodologia di misura ASTM C 1113-90 che prevede di effettuare la misura della conducibilità termica su un campione lasciato condizionare a 60°C per 24h.
- Rappresentatività del numero di campioni analizzati.

Il valore di λ più elevato per le rocce sedimentarie è quello ottenuto da Banks (2012) per una sabbia quarzifera, tra le rocce magmatiche per una dunite (Lee & Deming, 1998); tra quelle metamorfiche per una quarzite (Gangyan, 2005). I valori più bassi riportati per le tre categorie sono stati ottenuti rispettivamente per campioni di siltite (Yasar, 2008), basalto (Schon, 20011) e antracite (VDI, 2010). I valori più alti confermano il ruolo centrale dell'associazione mineralogica essendo le tre rocce fondamentalmente monomineraliche. Questo è stato evidenziato anche da molti degli autori che hanno riscontrato una correlazione positiva della conducibilità termica con la densità e negativa con la porosità. Le condizioni sperimentali e gli strumenti utilizzati dai vari autori, quando riportati, sono elencati di seguito:

- Banks (2012). Le misure sono state effettuate in situ con il *needle probe method*. Questi valori possono deviare da quelli misurati in laboratorio. Infatti esiste una dipendenza dalla scala: le misure in situ rappresentano un valore medio di un ammasso roccioso molto più grande di un provino testo in laboratorio (Clauser & Huges, 1995). Generalmente le misure in situ presentano valori minori di quelle di laboratorio in quanto vengono influenzate dal grado di fratturazione dell'ammasso roccioso; fattore che non viene considerato su provini di piccole dimensioni.
- Bloomer (1981). Sono stati caratterizzati in situ rocce e suoli utilizzando il *needle probe method*. La conducibilità è stata misurata parallelamente e perpendicolarmente alla stratificazione. I campioni sono stati analizzati pochi minuti dopo l'estrazione tramite trivellazione quindi si possono ipotizzare condizioni di saturazione.

- Chiasson (2000) utilizza i valori di conducibilità termica da Sundberg (1988). La metodologia di acquisizione dei dati è il *needle probe method* nelle varianti *single probe*, *multi probe* e *half space method* quindi utilizzando una o più sonde oppure inserendo la sonda all'interfaccia tra il campione e un mezzo isolante dalle proprietà termiche note.
- Gangyan (2005). L'analisi è stata condotta su campioni sia in condizioni anidre che sature. Lo strumento utilizzato è il Kemtherm QTM-D3.
- Lee & Deming (1998). I valori sono stati riportati da Birch and Clark (1940), Sugawaraa & Yoshizawa (1961, 1962), Kawada (1964), Kanamori et al. (1979), Cermak & Rybach (1982), Mongelli et al. (1982), Petruninand & Popov (1985). Le metodologie utilizzate sono diverse. I campioni sono stati analizzati in condizioni anidre.
- Moiseiyenko et al. (1970). Sono state effettuate analisi sia in configurazione *steady state* che *transient* in dipendenza dalla grandezza dei provini. Quelli di grandi dimensioni sono stati analizzati con il *pulse probe method* (cfr. Nauka, 1964). Per i campioni di piccole dimensioni sono stati analizzati con uno strumento *transient* sperimentale.
- Motthaghy et al. (2008). I dati sono stati raccolti da Vosteen & Schellschmidt (2003) utilizzando il *needle probe methods* in condizioni sature e anidre e da Mottaghy et al. (2005) tramite l'*optical scanning method* parallelamente e perpendicolarmente alla stratificazione o foliazione dei campioni, in condizioni essenzialmente anidre.
- Ozkahraman et al. (2008). Le misure sono state condotte su di una piastra riscaldata a una temperatura di 300K.
- Park et al. (2004). Le analisi sono state condotte utilizzando il *transient hot-wire method* su campioni in condizioni anidre.
- Pasquale et al. (2011). Le misure sono state effettuate su campioni sia in condizioni anidre che sature utilizzando lo strumento ISOMET, strumento non stazionario che può essere attrezzato sia con un sensore piano che aghiforme.
- Robertson (1988) riporta di dataset realizzati da diversi autori: Birch & Clark, 1940, Misener et al. 1951, Clark and Niblett, 1956, Birch, 1950,

Clark, 1961, Clark, 1966, Diment et al. 1965, Meincke et al. 1967, Sass & Le Marne, 1963, Meincke et al, 1967, Hurtig, 1956, Diment & Werre, 1964. Tutte le misure sono state realizzate su campioni in condizioni anidre, sia parallelamente che perpendicolarmente alla stratificazione e/o foliazione, alla temperatura di 300K e ad un pressione di 5Mpa.

- Yasar et al (2008). Le misure di conducibilità termica sono state effettuate a 60°C su campioni in condizioni anidre.

In generale, quanto emerge da questo confronto bibliografico è che le proprietà termiche di rocce sedimentarie porose e suoli, sono maggiormente influenzate dalla porosità e dalle condizioni fisico-chimiche del processo diagenetico (Chiasson et al. 2000). Il range di variabilità nei valori di conducibilità termica risulta pertanto elevato.

Rocce plutoniche, metamorfiche e sedimentarie non porose, presentano una bassa porosità dovuta essenzialmente a fratturazione; sono condizionate dalla distribuzione delle fasi mineralogiche, specialmente del feldspato nel caso delle rocce plutoniche e del quarzo nel caso delle rocce metamorfiche. La variabilità è minore rispetto alle rocce sedimentarie porose e, come evidenziato da Moiseiyenko (1970) e Schon (2011), esiste una correlazione positiva tra conducibilità termica e basicità della roccia.

La conducibilità termica nelle rocce vulcaniche è influenzata da porosità e quindi e chimismo del magma che le ha generate.

3.3 Conducibilità termica dei minerali

Uno dei fattori fondamentali che influenza il valore di conducibilità termica di una roccia è la sua associazione mineralogica. Questa relazione è stata evidenziata da Clauser & Huenges (1995) nella rappresentazione di Figura 5. La variabilità nei valori di λ per i minerali è molto elevata, perciò è importante valutare correttamente il peso di ogni minerale i valori ottenuti da Brigaud & Vasseur (1989), Clauser & Huenges (1995), Horai (1971), Lienhard (2011), Pasquale et al (2011), Schon (2011), Sundberg et al. (2009).

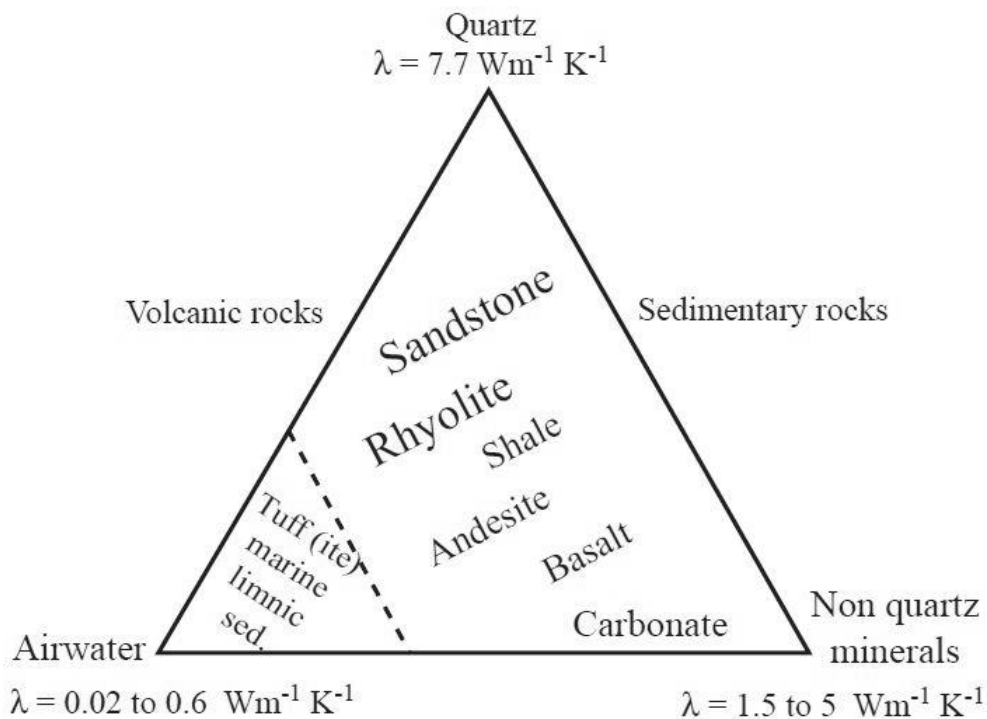
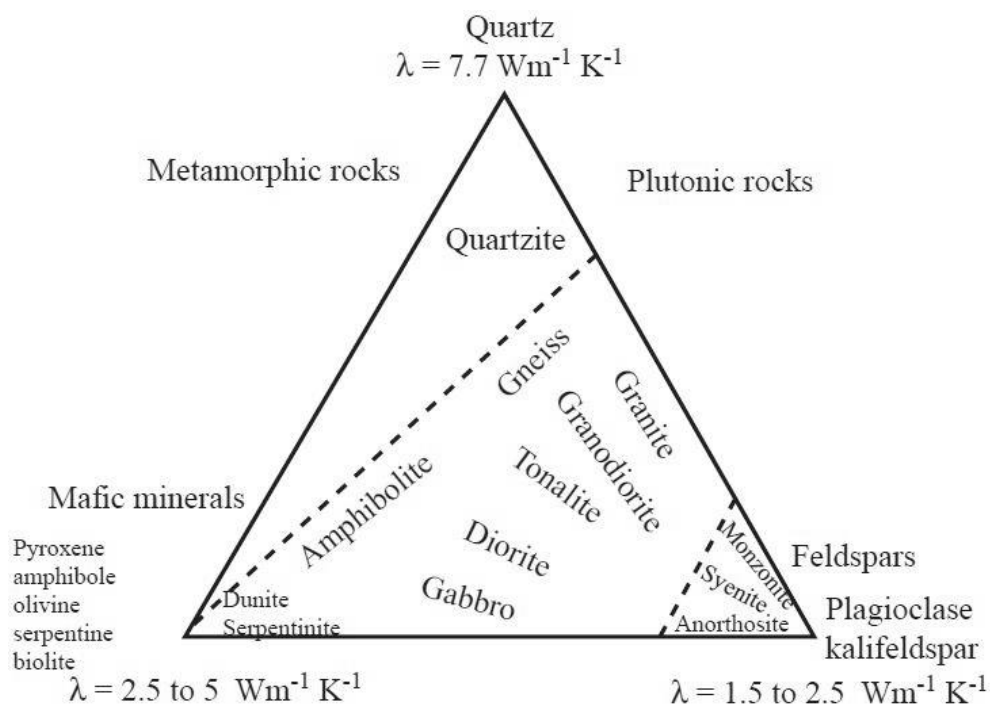
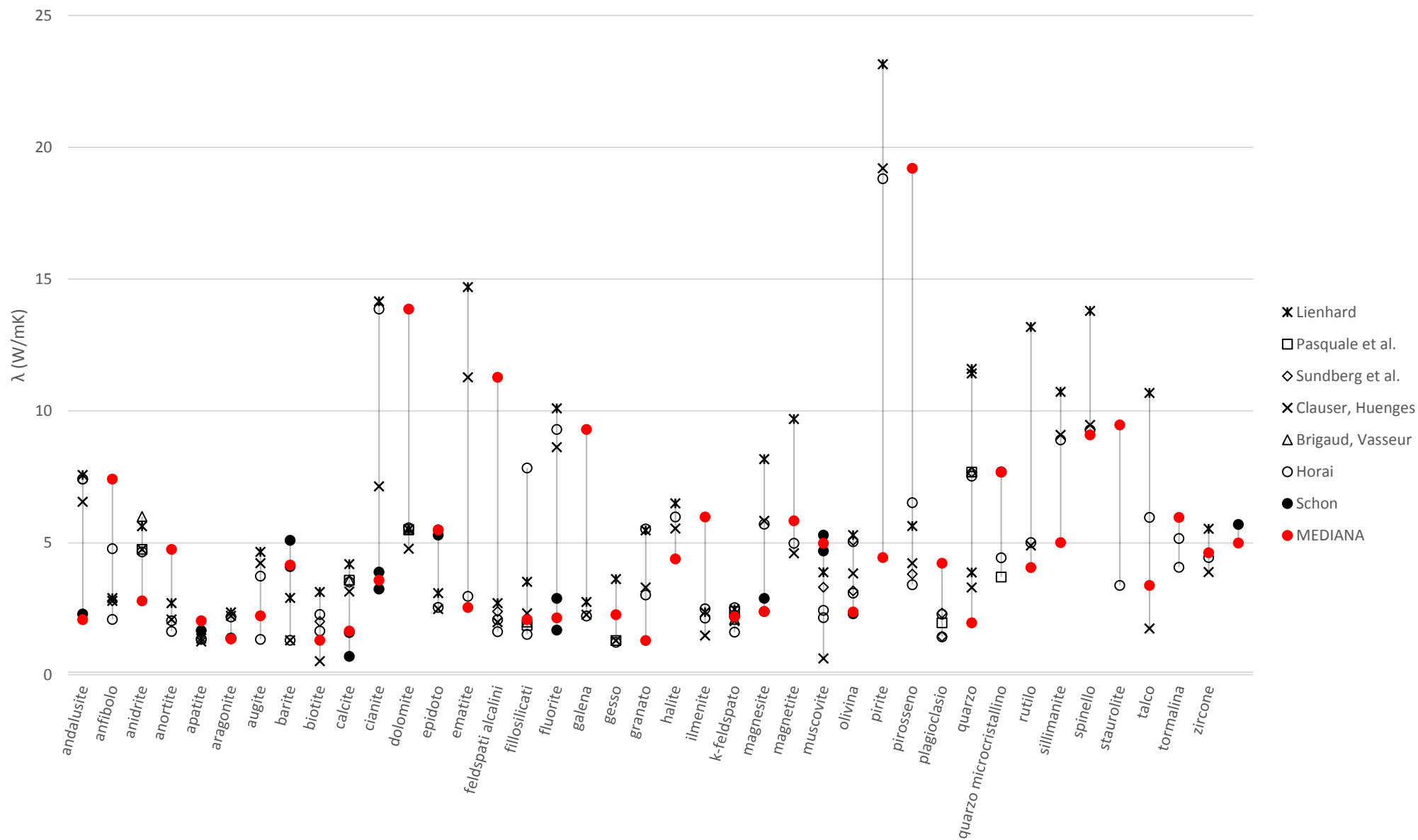


Figura 5. Conducibilità termica dei minerali e relazione composizionale con le rocce metamorfiche e plutoniche sopra, sedimentarie e vulcaniche sotto (Clauser & Huenges, 1995).

Figura 6. Comparazione tra i valori di conducibilità termica dei minerali riportati dai diversi autori.



I valori pubblicati sono in alcuni casi a loro volta delle raccolte di dati pubblicate da altri autori com'è schematizzato in Tabella 2.

Tabella 1. Dataset utilizzati dai vaari autori.

<i>Autore/i</i>	<i>Dataset utilizzati</i>
Brigaud & Vasseur (1989)	Diment & Pratt (1988) Sass (1965), Ratcliffe (1959), Birch & Clark (1940) e Dreyer (1974), Horai & Simmons (1969).
Clouser & Huenges (1995)	Cermak & Rybach (1982), Brigaud et al. (1989, 1992), Melnikov et al. (1975), Drury & Jessop (1983).
Schon (2011)	Clark (1966), Horai (1971), Horai & Simmons (1969), Melnikov et al. (1975), Cermak & Rybach (1982), Carmichael (1989), Brigaud et al. (1989, 1992), Clouser & Huenges (1995), Dortman (1976), Kobranova (1989), Somerton (1992).
Sundberg et al. (2009)	Horai (1971), Serra (1979), Deer et al. (1969), Fertl & Frost (1979).

Le varie metodologie di acquisizione che sono state utilizzate per ottenere questi si sono evolute negli anni.

Birch & Clark (1940) effettuano le misure su cristalli singoli di grandi dimensioni utilizzando un apparato sperimentale, la cosiddetta *cut bar*, composto da due elementi riscaldanti (resistenze) tra i quali sono stati posti i vari provini isolati, utilizzando un anello guardia in ceramica.

Ratcliffe (1959): misura la conducibilità termica su provini da cristalli singoli e provini vetrosi. L'apparato utilizzato, simile a quello utilizzato da Birch & Clark (1940) prevede un anello guardia che oltre che da isolante funge da elemento riscaldante.

Il *divided bar apparatus* viene utilizzato per la prima volta per questo tipo di misure da Sass (1965) che effettua misure di conducibilità termica su 15 campioni di feldspato sia da aggregati policristallini che da cristalli singoli.

Negli anni '70 viene sviluppato il *needle probe method*. Applicato da Horai e Simmons (1969) e Horai (1971) ha due vantaggi: non richiede una dimensione minima dei provini e garantisce un'elevata purezza del materiale analizzato.

Sass et al. (1970) sviluppa il *divided bar method*: non si necessita più di campioni di grandi dimensioni ma possono essere utilizzati campioni in polvere saturati di acqua distillata.

La tecnica più recente sviluppata per la misura della conducibilità termica è l'*optical scanning method*, perfezionato durante gli anni '80 e '90. Un confronto tra il *divided bar*, il *line source method* e quest'ultima tecnica è stato condotto da Popov et al (1999) che evidenzia buona corrispondenza fra i risultati.

I dati, riportati in Figura 6, sono i valori massimo e minimo misurati da ogni autore.

Come evidenziato da Clauser & Huenges (1995) le difficoltà maggiori per la determinazione dei valori di λ di un minerale sono le impurità che può presentare il campione e le dimensioni del campione stesso. Per ovviare a quest'ultimo problema in alcuni casi è stato preferibile svolgere le misure su degli aggregati monocristallini effettuando eventuali correzioni per porosità, anisotropia e presenza di fasi secondarie. D'altra parte, per quanto riguarda impurità la soluzione è stata la sintesi in laboratorio del cristallo.

I campioni analizzati non sono stati, in molti casi, cristalli di grandi dimensioni. In altri casi rocce monomineraliche o quasi che hanno potuto fornire un'indicazione del valore di conducibilità termica del minerale previa correzione per le impurità e per la porosità. Gli autori riportano dati, quando misurati su cristalli di grandi dimensioni, per le diverse facce cristallografiche. L'anisotropia è infatti, insieme alla composizione chimica, il fattore che influenza maggiormente la variabilità del valore di conducibilità termica.

I valori più bassi che sono stati misurati sono quelli per due miche: muscovite e biotite. (Clauser & Huenges, 1995). I valori più alti di conducibilità non sono stati riportati in Figura 6 perché fuori scala. Secondo Kobranova (1989) infatti il valore medio della conducibilità termica degli elementi nativi è di 120W/mK.

La variabilità dei valori raccolti per ogni minerale risulta minore rispetto a quella ottenuta per i campioni litici. Questa differenza può essere attribuita al maggior numero di variabili che entrano in gioco nel trasporto di calore all'interno di una roccia. Un campione monomineralico infatti, a differenza di uno litico, non è influenzato dalla variabilità dell'associazione mineralogica, porosità, densità, grado di compattazione, di cristallinità o di eterogeneità del provino.

Ciò che influisce maggiormente su un campione monomineralico è la composizione chimica e, nel caso questo sia cristallino, il grado di anisotropia del minerale che dipende dalla sua struttura cristallina (Schon, 2011). Quest'ultimo fattore è di enorme importanza per minerali molto comuni quali quarzo e miche.

Per quanto riguarda il quarzo Clauser & Huenges (1995) riportano i valori di conducibilità termica misurati su diverse facce cristallografiche del quarzo α e per il quarzo vetroso. La conducibilità termica di un cristallo di quarzo varia notevolmente in dipendenza dalla superficie su cui si effettua la misura: si attesta attorno ai 10-11 W/mK per le facce parallele all'asse c e attorno ai 6 W/mK per quelle perpendicolari. La conducibilità termica del quarzo vetroso d'altra parte risulta di molto inferiore e si attesta su valori inferiori a 2 W/mK. Questo comportamento viene evidenziato anche dai valori riportati da Schon (2011) e Horai (1971) che inoltre riporta i valori misurati su campioni di quarzo microcristallini e criptocristallini. Il trend che si nota dai valori ottenuti è quello di una diminuzione del valore di conducibilità termica al diminuire del grado di cristallinità del campione.

La conducibilità termica delle miche è dovuta alla loro composizione e all'anisotropia della loro struttura cristallina (Gray & Uher, 1977) in particolare all'alternanza di fogli di tetraedri $(Si,Al)O_4$ e cationi. I rapporti di anisotropia sono elevati: Metsik (1960) indica 6,5 per la muscovite e 5,7 per la phlogopite mentre Gray & Uher, (1977) 8 per la muscovite; quindi i valori di conducibilità termica saranno molto variabili e potranno influenzare significativamente una roccia in cui i fillosilicati siano isoorientati. L'anisotropia è essenzialmente bidimensionale. I valori più alti, attorno ai 3 W/mK si ottengono sulla faccia cristallografica

parallela all'asse c ; sulle facce perpendicolari a tale asse (001 nella notazione di Miller) invece i valori di conducibilità termica si attestano attorno a 0,6 W/mK.

Un ruolo centrale nel processo di conduzione termica è rivestito dalla struttura cristallina del mezzo. Un tentativo empirico di correlare la densità (ρ) e peso atomico di un mezzo con la sua conducibilità termica (λ) è stato compiuto da Horai (1971) che ha proposto la seguente equazione:

$$\lambda = a + b\rho \quad (16)$$

Dove a è funzione della massa atomica del mezzo e b è una costante determinata sperimentalmente. La relazione di proporzionalità inversa tra valori di conducibilità termica e massa atomica è chiaramente visibile nei minerali isomorfi.

Alla scala atomica i due processi dominanti nella conduzione termica dei solidi sono quello di conduzione degli elettroni, preponderante nei metalli e quello di conduzione dei fononi, fondamentale nei solidi cristallini (Schon, 2011). La teoria di conducibilità termica nei solidi cristallini è stata sviluppata da Debye (1912). Tale teoria interpreta il trasporto di calore in un dielettrico o semiconduttore con due processi:

- Collisioni tra fononi che permettono uno scambio di calore. Questo processo è attivo ad ogni temperatura e sarà quello dominante alle basse temperature. Lo scattering dei fononi si può avere anche all'interfaccia tra grani oppure in corrispondenza di una difettualità nel reticolo cristallino. Questo dimostra quale ruolo rivesta la struttura cristallina nel processo di conduzione del calore. Il numero delle collisioni è proporzionale alla velocità dei fononi. A sua volta questa grandezza è proporzionale alla energia di legame. Quindi tanto più un legame interatomico sarà forte tanto maggiore sarà la conducibilità del mezzo. Nei solidi vetrosi che quindi non presentano una struttura cristallina i valori di conducibilità termica saranno molto minori rispetto ad un solido della stessa composizione ma con una struttura cristallina formata. Questo è il caso, per esempio, dell'ossidiana o delle forme di quarzo micro o criptocristallino come il calcedonio.

- Assorbimento di calore irraggiato (*cf.* Schatz & Simmons, 1972). Questo processo, chiamato conducibilità termica effettiva è rilevante solo a temperature elevate, prossime o superiori a quelle di fusione dei materiali litici. Per i solidi non cristallini questo processo risulta preponderante, questo spiega perché, a differenza dei solidi che presentano una struttura cristallina, nei materiali amorfi, un aumento della temperatura corrisponda ad una diminuzione di conducibilità termica.

Debye ha derivato un'equazione per valutare il contributo dei fononi al valore di conducibilità termica di un mezzo:

$$\lambda = \frac{Cvx}{3} \quad (17)$$

Dove C è la capacità termica del mezzo, v è la velocità del fonone e x è il percorso del fonone che è dato dal prodotto della sua velocità e del tempo medio di collisione fra due fononi.

La relazione tra struttura cristallina e conducibilità termica nei silicati è stata evidenziata da Birch & Clark (1940). Le proprietà fisiche sono determinate dal reticolo formato dai legami covalenti tra silicio ed ossigeno, quindi dalla disposizione dei tetraedri $(SiO_4)^{-4}$. Lo spostamento dei fononi nei silicati avverrà preferenzialmente attraverso questa rete di legami. I diversi valori di conducibilità per le varie classi di silicati perciò saranno dovuti alla diversa disposizione dei tetraedri. Horai (1971) interpreta qualitativamente il fenomeno. Essendo i legami Si-O percorsi preferenziali per il passaggio dei fononi, incrementando il numero di tali legami aumenterebbe la probabilità di collisioni tra fononi con una conseguente diminuzione del tempo medio tra le stesse. Secondo l'equazione di Debye (1912) questo si tradurrebbe in una diminuzione della conducibilità termica del mezzo. Visto che i fononi hanno una doppia natura di onda e particella il fenomeno può essere interpretato anche come interferenza distruttiva delle vibrazioni del reticolo cristallino, processo maggiormente efficace all'aumentare dei legami Si-O.

Oltre che dai legami interatomici la conducibilità termica di un minerale è condizionata da:

- Struttura cristallina. La conducibilità termica di due polimorfi è diversa.

- Presenza di atomi metallici pesanti nel reticolo cristallino che assorbono molta dell'energia vibrazionale riducendo il valore di conducibilità termica del minerale.
- Grado di impurità del minerale. Questo fenomeno è stato studiato da Joffe (1956) che spiega la relazione inversa tra grado di impurità e conducibilità termica come una riduzione del percorso del fonone dovuta alla presenza dell'atomo estraneo che, provocando il fenomeno dello scattering, assorbe energia. Horai (1971) evidenzia questo effetto nelle soluzioni solide che raggiungono i valori minimi di conducibilità termica per gradi di sostituzione intermedi.

4. Test di laboratorio

Le misure effettuate sono volte alla determinazione di massa volumica apparente, densità e parametri termici.

4.1 Campionatura e preparazione dei provini

I campioni litici (Tabella 2) che sono stati analizzati durante questo lavoro provengono da Italia e Irlanda. I campioni italiani sono stati raccolti prevalentemente durante il progetto VIGOR (Valutazione del potenziale Geotermico delle Regioni della convergenza). Tale progetto, concluso nel 2014, ha avuto lo scopo di fornire informazioni analitiche utili ad avviare attività di prospezione e di utilizzo dell'energia da fonte geotermica. Si è quindi reso necessario implementare le conoscenze delle proprietà geotermiche sui territori delle Regioni Campania, Calabria, Puglia e Sicilia.

Le fotografie delle varie litologie sono raccolte in allegato.

Tabella 2. Elenco dei campioni analizzati.

Codice	Formazione	Litologia	Provenienza
RCS 01	Leinster Granite	Granito	Dublin
RCS 02	Leinster Granite	Tonalite	Dublin
BG 10 A	Crufty	Calcere (wackestone)	Drogheda
AD 8 A	Boston Hill	Calcere marnoso	Blanchardstown
1632-22 A	Ballysteen	Calcere ricco in materia organica	Newbridge
1632-33 BV	Boston Hill	Calcere marnoso	Newbridge
1632-33 VR	Waulsortion	Calcere marnoso massivo	Newbridge
87/11 BB	Calp/Lucan	Shale	Beggars Bush
UCD BH201-141	Calp/Lucan	Shale	Newstead Building
LH BH6-6	Old Red Sandstone	Arenite	Lyons Hill
97/6	Leinster Granite	Granito	Blessington

CAL 13.1		Calcare	Amantea
CAL 14.1		Serpentinite	Amantea
CAL 17.1		Scisto a Ms Bt	Paola
CAL 25.1		Gneiss a Grt Bt Sil	Rende
CAL 26.1		Serpentinite	Rende
CAL 32.4		Granodiorite	Soverato
NA 06.2		Tefrite leucitica	Roccamonfina
NA 26.3		Calcarenite	Piano Antico
NA 34.2		Calcare marnoso	La Retara
NA 46.1		Tefrite	Torre Del Greco
BA 2.1		Calcare micritico	
BA 3.1		Calcare micritico	
AG 40		Calcarenite	San Vito Lo Capo
PA 14		Marna	Termini Imerese
G 2.3	Filladi quarzifere della Valsugana	Fillade	Madrano di Pergine Valsugana
G 03.3	Ora	Porfido	Albiano
G 03.4	Ora	Porfido	Albiano
G 09.1	Werfen	Dolomia marnosa	Palù di Giovo
G 09.4	Werfen	Dolomia marnosa	Palù di Giovo
G 12.1	Contrin	Dolomia	Ville di Giovo
G 16.2	Werfen	Arenite	Pressano
G 23.2	Rosso Ammonitico Veronese	Calcare	Pila
B 01		Basalto olivinicco	Abano Terme
I 02.1	Scaglia Rossa	Calcare rosso	Sant'Anna d'Alfaedo
I 04.1	Rosso Ammonitico Veronese	Calcare rosso	Cerro Veronese
B 03		Basalto	Tregnago
1		Trachite	
22 B		Trachite	
TR 3		Trachite	
TR 4		Trachite	

Per la preparazione di tali campioni è stata adottata la norma UNI EN 1936. Tale norma impone che debbano essere scelti almeno sei provini rappresentativi del campione di roccia da analizzare. Nel caso ciò non fosse possibile, a causa delle ridotte dimensioni del campione, devono essere confezionati almeno tre provini rappresentativi. I provini devono avere la forma di cilindri, cubi o prismi e devono essere ottenuti mediante taglio con disco diamantato o carotaggio. Il loro volume apparente calcolato con misurazioni geometriche deve essere almeno pari a 25 ml. Inoltre il rapporto tra l'area della superficie ed il volume deve essere compreso tra 0.1 e 0.2 mm⁻¹.

Valutando il tipo di misure da effettuare e la dimensione della strumentazione si sono ricavati 4 provini da ciascun campione. Per le misure di densità e massa volumica apparente i provini sono stati tagliati in forma cubica con un lato di circa 3 cm mentre per le misure di conducibilità sono state ricavate due facce lisce mutuamente ortogonali fra loro. Tali facce sono state ricavate parallelamente e perpendicolarmente alla stratificazione o alle anisotropie presenti nei campioni (quando possibile) in modo da ottenere dati di conducibilità termica per entrambi i casi.

Per quanto riguarda i campioni di minerali sono stati scelti campioni di grandi dimensioni che presentassero almeno una faccia sufficientemente liscia da poter permettere la misura con il sensore dello strumento. Le misure sono state effettuate su cristalli di quarzo, K-feldspato, biotite, muscovite, berillo ed egirina.

4.2 Determinazione delle proprietà fisiche dei campioni

Queste operazioni sono state eseguite per motivi logistici solo sui campioni litici. Come valori di densità dei minerali si considerano i valori bibliografici.

Prima di effettuare le misure i provini ottenuti sono stati siglati con pennarello indelebile, spazzolati e lavati con acqua deionizzata, al fine di eliminare le impurità senza alterarne le caratteristiche chimico-fisiche; i provini vengono quindi lasciati ad asciugare su carta assorbente e successivamente essiccati in forno per 24 ore a 70°C. Infine sono stati posti in un essiccatoio per il condizionamento a 20°C.

4.2.1 *Pesata a secco in aria*

A questo punto si è proceduto con la prima pesata in condizioni anidre. È stata utilizzata la bilancia analitica elettronica METTLER PM400, che fornisce dei risultati con una precisione di 10^{-3} g; essa è dotata di un piattino d'appoggio in acciaio inox e di due protezioni in vetro in modo da non avere alterazione dei risultati dovuta a correnti d'aria o polvere

4.2.2 *Pesata in condizioni sature in acqua*

I provini sono stati riposti in un essiccatore collegato circuito del vuoto per la degassazione: la pressione è stata diminuita gradualmente fino a 20 ± 0.7 KPa. Tale pressione è stata mantenuta per 24 h al fine di eliminare l'aria contenuta nei pori aperti dei provini. Trascorse le 24 h, mantenendo gli essiccatori in depressione, è stata introdotta lentamente acqua deionizzata a 20 ± 5 °C nell'essiccatore. La depressione è stata mantenuta per altre 24 h per permettere all'acqua di saturare anche i pori di dimensioni più ridotte. Dopo questo il recipiente è stato riportato a pressione atmosferica e i provini sono rimasti immersi in acqua per altre 24 h. Prima di questa pesata è stata misurata la temperatura dell'acqua per poterne stabilire con precisione la densità e quindi realizzare misure più accurate. È stato misurato il peso dei campioni immersi in acqua agganciati ad un supporto metallico il cui peso è stato misurato. I pori comunicanti con l'esterno (la porosità aperta) in questo caso sono completamente riempiti d'acqua.

4.2.3 *Pesata in condizioni sature in aria*

Anche per l'ultima misura i pori comunicanti con l'esterno sono completamente riempiti d'acqua (il campione è saturo). I provini sono stati tolti dall'acqua, tamponati con un panno umido per togliere l'eccesso di acqua e poi pesati.

4.2.4 *Determinazione della massa volumica apparente*

La massa volumica apparente o densità (in kg/m^3) è espressa dal rapporto fra la massa del provino secco ed il volume apparente con l'equazione:

$$\rho_b = \frac{m_d}{m_s - m_h} \rho_{rh} \quad (18)$$

Dove ρ_b è la massa volumica apparente in kg/m^3 , m_d è la massa del provino secco in aria, m_s è la massa del provino saturo in aria, m_h è la massa del provino saturo in acqua; si ottiene sottraendo al peso misurato (che equivale alla somma dei pesi di provino e porta provino) il peso del porta provino, ρ_{rh} è la massa volumica dell'acqua, alla temperatura di misura.

4.2.5 Determinazione della porosità aperta

La porosità aperta (ρ_0) è espressa dal rapporto (come percentuale) fra il volume dei pori aperti ed il volume del provino con l'equazione:

$$\rho_0 = \frac{m_s - m_h}{m_s - m_d} 100 \quad (19)$$

Dove i parametri sono gli stessi utilizzati in Eq. 18.

4.3 Determinazione delle proprietà termiche dei campioni

Passaggio preventivo per la determinazione delle proprietà termiche dei campioni litici è la lucidatura di due delle facce mutuamente ortogonali per permettere di misurare la conducibilità termica con il TCi.

Al termine di questa operazione i campioni sono stati messi in forno per 24h a 70°C , in modo da poter effettuare le misure in condizioni anidre, e successivamente lasciati condizionare nell'atmosfera controllata del laboratorio dove sono state successivamente svolte le misure di conducibilità termica (la temperatura all'interno del laboratorio è di 21°C).

Le operazioni sono state semplificate per i campioni cristallini. Quest'ultimi sono stati semplicemente lavati con acqua deionizzata, al fine di eliminare eventuali impurità e fatti asciugare a temperatura ambiente. I campioni non sono stati fatti essiccare in forno né sono state condotte misure in condizioni sature considerando trascurabile il contributo della porosità.

4.3.1 C-Therm TCi

Il TCi (**Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**) è uno strumento rapido e non distruttivo il cui funzionamento si basa sulla tecnica del *Modified Transient Plane Source* in conformità allo standard ASTM D7984.



Figura 7. Il sensore dello TCi durante una misura su un provino di trachite.

Il TCi determina direttamente conducibilità ed effusività termica di solidi, liquidi e polveri con $0 < k > 100 \text{ W/mK}$ e $0 < e > 1900 \text{ W (s/m}^2 \text{ k)}^{0.5}$. Oltre a questi valori lo strumento calcola indirettamente altri parametri tra cui diffusività e capacità termica. L'apparato è composto da:

- Sensore di dimensioni ridotte (diametro di 17 mm) che lavora nel range di temperature compreso tra -50°C e 200°C
- Elettronica di controllo
- Software che permette l'esportazione dei dati in formato Excel.

Come schematizzato in Figura 8 il TCi opera in regime termico transitorio impulsivo, ovvero la temperatura varia in dipendenza dal tempo. Viene fatta passare una corrente continua nota all'elemento riscaldante a spirale del sensore con un impulso compreso tra 1 e 3 secondi circa (1). Un anello guardia circonda il

sensore primario in modo da garantire un trasporto del calore unidimensionale. Il passaggio di corrente causa un innalzamento della temperatura del provino che viene registrata all'interfaccia tra campione e strumento. Come conseguenza si ha un calo della caduta di tensione nel sensore (2). Il tasso di incremento della tensione del sensore è utilizzato per ricavare le proprietà termiche del provino. La conducibilità termica è inversamente proporzionale al tasso di incremento della temperatura al punto di contatto tra sensore e provino. Si misura quindi il tasso di incremento della tensione. Il tasso d'incremento sarà tanto maggiore quanto minore è la conducibilità del mezzo analizzato (3). L'accuratezza dello strumento è del 5% mentre la sua precisione è dell'1%.

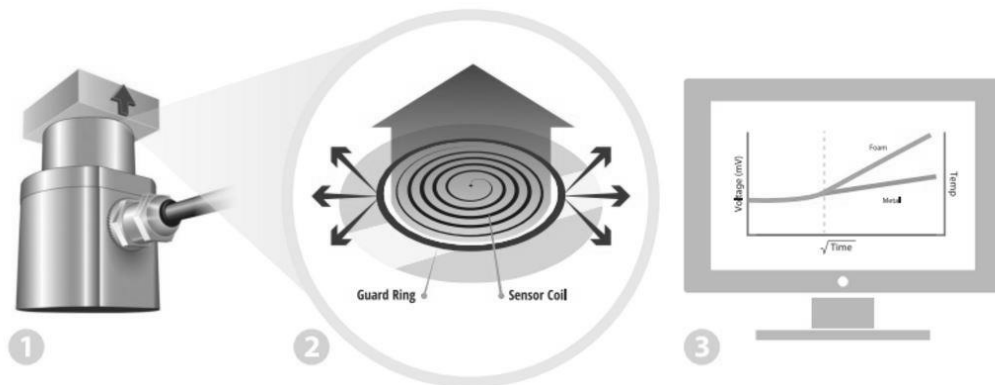


Figura 8. Principio di funzionamento del C-Therm.

Il trasporto di calore con un apporto costante di calore per unità di tempo (Q) è descritto dall'equazione:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + Q \quad (20)$$

Dove ρ è la densità, c_p è il calore specifico, T è la temperatura, t il tempo, λ la conducibilità termica e x la distanza. La soluzione di questa equazione all'interfaccia tra sensore e campione ($x = 0$) è:

$$\Delta T(x = 0, t) = \frac{1,1284Q\sqrt{t}}{e_1 + e_2} \quad (21)$$

Dove e_1 e e_2 sono le effusività di sensore e campione. Durante il processo di riscaldamento il sensore misura la resistenza del sensore. Questa è assunta crescere linearmente con la temperatura. Quindi, definendo come A la pendenza della retta nello spazio R-T, si ottiene:

$$\Delta R = A\Delta T(x = 0, t) \quad (22)$$

Applicando la legge di Ohm si sostituisce ΔT in Eq. 21 ottenendo:

$$\Delta V(x = 0, t) = \frac{1,1284IAQ\sqrt{t}}{e_1 + e_2} = m\sqrt{t} \quad (23)$$

L'effusività del campione è quindi legata al valore di m secondo la relazione:

$$\frac{1}{m} = \frac{e_1 + e_2}{1,1284IAQ} = Me_2 + C \quad (24)$$

Dove M e C sono due parametri fittizi. M si ricava dai parametri strumentali, mentre M equivale al valore di m^{-1} misurato nel vuoto e va calcolato per ogni sensore. In questo modo lo strumento ottiene il valore di effusività del campione da cui si ricavano gli altri parametri termici.

4.3.2 Metodo di misura

Le misure su 41 provini litici e 6 cristallini sono state effettuate in laboratorio alla temperatura costante di 20°. Per i campioni litici si sono misurati i valori di conducibilità termica sia in condizioni anidre che sature. Le analisi svolte sono state inizialmente quelle in condizioni anidre. Per ogni provino i valori misurati si riferiscono alle due facce mutuamente ortogonali: parallele e perpendicolari a stratificazione o anisotropie della roccia (quando presenti o individuabili). Per ogni faccia si sono raccolti dati in 5 punti posti lungo le diagonali. Per ogni punto la misura è stata automaticamente ripetuta dieci volte. Si è preferito scartare i primi due valori a causa dei possibili problemi di contatto tra il campione e la sonda. Terminate le misure in condizioni anidre sono state effettuate quelle in condizioni sature. La procedura di saturazione dei provini per queste analisi è stata semplificata

rispetto a quanto previsto dalla norma UNI EN 1936. Le dimensioni elevate dei provini non hanno permesso in questo caso di utilizzare gli essiccatori in depressione. Quindi sono stati immersi in acqua deionizzata per almeno 48h. A questo punto le misure si sono svolte come quelle effettuate in condizioni anidre. Tra il sensore dello strumento è la superficie lisciata del campione, sia in condizioni anidre che saturate, è stato utilizzato un agente di contatto: nella maggior parte dei casi acqua deionizzata. Per alcuni campioni con porosità elevata è stato necessario utilizzare un altro agente di contatto: un grasso siliconico fornito dalla casa costruttrice dello strumento (*Wakefield Thermal Grease*). Quando la pasta è stata utilizzata durante le misure in condizioni anidre, per evitare che il grasso impermeabilizzasse la superficie del provino, si è deciso di lisciare nuovamente la faccia al fine di asportare i residui di pasta non rimossi con il solvente.

Le misure effettuate sui campioni cristallini sono state condotte allo stesso modo. Le misure sono state effettuate sulle facce cristalline che rappresentassero una superficie sufficientemente liscia. Viste le imperfezioni presenti su queste facce l'elemento di contatto utilizzato è stata sempre la pasta siliconica che ha evitato che il sensore venisse graffiato.

5. Risultati sperimentali

5.1 Trattamento dati

5.1.1 Parametri fisici

I parametri fisici ottenuti dalle analisi (Tabella 3) fisiche, sono: massa volumica apparente e porosità aperta. Si è deciso di misurare tali parametri selezionando 3 provini cubici di circa 3 cm di lato dal campione iniziale. Dai valori ottenuti, è stata calcolata la media aritmetica sia per la porosità che per la massa volumica apparente.

Tabella 3. Valori di Massa volumica apparente e di porosità aperta ottenuti con le misure sperimentali. I valori contrassegnati dell'asterisco sono stati ottenuti indirettamente.

Provino	Massa volumica apparente (Kg/m³)	Porosità aperta (%)
RCS 01	2591	1,354
RCS 02	2655	1,737
BG 10 A	2351	10,715
AD 8 A	2720	0,668
1632-22 A	2661	1,479
1632-33 BV	2798	1,465
1632-33 VR	2702	4,489
87/11 BB	2653	0,894
UCD BH201-141	2585	7,937
LH BH6-6	2663	0,812
97/6	2569	3,963
CAL 13.1	2556	5,433
CAL 14.1	2633	2,689
CAL 17.1	2715	4,200
CAL 25.1	3025	0,954
CAL 26.1	2818	1,962
CAL 32.4	2651	2,835

NA 06.2	2135	18,493
NA 26.3	2669	1,158
NA 34.2	2669	1,339
NA 46.1	2290	19,090
BA 2.1	2566	5,029
BA 3.1	2679	1,015
AG 40	2492	7,199
PA 14	2630	0,783
G 2.3	2757	2,356
G 03.3	2564	2,769
G 03.4	2541	3,847
G 09.1	2477	11,864
G 09.4	2480	8,579
G 12.1	2752	2,041
G 16.2	2426	13,345
G 23.2	2678	1,622
B 01	2865	0,666
I 02.1	2613	3,381
I 04.1	2646	2,070
B 03	3021	0,652
1	2439	/
22 B	2261	/
TR 3	2450*	/
TR 4	2450*	/

5.1.2 Parametri termici

L'elaborazione dei dati, riportati nelle Tabelle 4 e 5, è stata effettuata sui dati di conducibilità termica, il parametro termico più rappresentativo. Tali dati sono stati ottenuti dalla media di una serie di misure effettuate su due facce tra loro ortogonali dello stesso campione. Le misure sono state effettuate sia in condizioni anidre che sature. Delle dieci misure effettuate per ogni punto solo otto sono state selezionate, eliminando il valore massimo e minimo (outliers). Di questi otto valori sono stati scartati il massimo e il minimo. La deviazione standard delle conducibilità misurate ha fornito informazioni sulla ripetibilità delle misure.

Partendo da tali medie si sono quindi ricavate mediana e deviazione standard per entrambe le facce analizzate. Lo scarto tra i due valori indica il grado di eterogeneità del campione.

Tabella 4. Valori di conducibilità termica e relativi errori strumentali dei campioni litici analizzati. I dati riportati sono relativi ai valori medi ottenuti per la faccia parallela e quella perpendicolare alla stratificazione/foliazione. Inoltre per ogni valore viene riportata la deviazione standard indicata con σ .

Provino	Conducibilità termica in condizioni anidre (W/mK)				Conducibilità termica in condizioni sature (W/mK)			
	$\lambda //$	σ	$\lambda \perp$	σ	$\lambda //$	σ	$\lambda \perp$	σ
RCS 01	/	/	3,2141	0,0802	/	/	3,1821	0,0044
RCS 02	/	/	2,8559	0,2844	/	/	3,0441	0,0558
BG 10 A	/	/	2,5183	0,2511	/	/	3,5543	0,1410
AD 8 A	/	/	3,2057	0,0122	/	/	3,1898	0,0378
1632-22 A	/	/	3,3205	0,0741	/	/	3,3034	0,1193
1632-33 BV	/	/	5,5547	0,0726	/	/	5,6170	0,0159
1632-33 VR	/	/	4,1420	0,3064	/	/	5,2411	0,2863
87/11 BB	/	/	3,5383	0,0427	/	/	3,5642	0,0546
UCD	/	/	4,4239	0,1442	/	/	5,0277	0,0244
BH201-141	/	/	4,4087	0,1718	/	/	4,5435	0,0642
LH BH6-6	/	/	3,1911	0,2381	/	/	3,2724	0,0100
CAL 13.1	3,3976	0,2379	3,2668	0,2638	3,4379	0,0574	3,4182	0,0424
CAL 14.1	2,9521	0,0505	3,0264	0,1832	3,0129	0,1831	2,7642	0,1353
CAL 17.1	2,6606	0,3157	3,2433	0,1276	2,6184	0,1693	3,1129	0,2269
CAL 25.1	4,2062	0,3466	3,5544	0,2743	4,2938	0,3322	3,4799	0,2382
CAL 26.1	3,5463	0,1291	3,7356	0,2320	3,6392	0,1206	3,8013	0,2900
CAL 32.4	2,6480	0,2395	2,8679	0,2826	2,6270	0,1637	2,5348	0,3777
NA 06.2	1,1529	0,0674	1,2224	0,0213	1,4680	0,0434	1,3607	0,0332
NA 26.3	3,1770	0,1009	3,3322	0,1066	3,2673	0,0352	3,3392	0,0567
NA 34.2	4,3879	0,7270	3,5495	1,1158	4,5947	0,5719	4,2182	0,7975
NA 46.1	1,4576	0,0516	1,4523	0,0971	2,0967	0,0442	2,0132	0,1004

BA 2.1	3,2846	0,0728	3,2875	0,0152	3,3696	0,0507	3,3272	0,0711
BA 3.1	3,5424	0,0140	3,5323	0,1480	3,5216	0,1103	3,5893	0,0104
AG 40	3,4015	0,0393	3,4467	0,0142	3,4518	0,0173	3,4279	0,0412
PA 14	3,8850	0,0306	3,8637	0,0357	3,8233	0,0790	3,7933	0,0160
G 2.3	4,3985	0,2682	4,4579	0,4699	4,4389	0,1404	4,0276	0,4948
G 03.3	3,2414	0,0712	3,3333	0,0726	3,1203	0,0939	3,2564	0,2266
G 03.4	2,8740	0,0627	3,0178	0,1251	2,8770	0,1514	2,8803	0,1903
G 09.1	4,4144	0,1000	3,4299	0,0692	4,7336	0,1298	4,6140	0,1257
G 09.4	2,4885	0,3305	2,4949	0,1719	3,3798	0,0788	3,0757	0,0838
G 12.1	4,9183	0,3918	4,7500	0,3271	4,9939	0,2298	5,0780	0,2986
G 16.2	2,4003	0,1836	2,8757	0,1449	4,2048	0,2047	4,5561	0,2362
G 23.2	3,4905	0,2439	3,4450	0,0508	3,5078	0,0213	3,5021	0,0606
B 01	2,2324	0,0353	2,2505	0,0276	2,2337	0,0167	2,2559	0,0248
I 02.1	3,2877	0,0231	3,2116	0,1220	3,4011	0,0494	2,7956	0,5333
I 04.1	3,3257	0,0593	3,3476	0,2102	3,1970	0,0683	3,3190	0,0358
B 03	2,6884	0,0877	2,6861	0,0655	2,7084	0,5796	2,6687	0,0253
1	1,9107	0,0126	/	/	/	/	/	/
22 B	1,8632	0,0336	/	/	/	/	/	/
TR 3	1,9462	0,0415	1,9462	0,0372	/	/	/	/
TR 4	1,9449	0,0392	1,9399	0,0181	/	/	/	/

Tabella 5. Valori di conducibilità termica e relativi errori strumentali dei campioni cristallini analizzati. Per ogni valore è stata riportata la deviazione standard indicata con σ .

Provino	Faccia	Conducibilità termica (W/mK)	σ
Brl	/	5,8375	0,0190
Bt	001	0,5428	0,0113
Aeg	/	2,4689	0,0099
Kfs	/	2,4759	0,1350
Ms	001	0,5501	0,0025
Qtz	10-10	4,6103	0,0351
	10-11	3,9428	0,2188
	1-101	6,0079	0,1013

5.2 Risultati

I risultati sono stati trattati separatamente per le condizioni anidre e per quelle sature. Il valore più elevato di conducibilità termica in condizioni anidre è di 4,9183 W/mK, misurato per il campione di dolomite G 12.1. L'alta conducibilità è dovuta alla sua composizione mineralogica. Il valore minimo di 1,1529 W/mK, invece è stato misurato per il campione NA 6.2, una lava di tefrite leucitica. La bassa conducibilità è dovuta in questo caso alla sua alta porosità (18,5%). Questa situazione è confermata in condizioni sature. I valori riscontrati per i campioni G 12.1 e NA 6.2 sono rispettivamente di 5,0780 W/mK e 1,3607 W/mK.

Si sono confrontati i valori di conducibilità termica misurati per le facce parallela e perpendicolare alla stratificazione o anisotropia del campione (Figure 9 e 10). Questo confronto ha fornito una quantificazione del coefficiente di anisotropia (Cermak & Rybach, 1982) dei campioni analizzati.

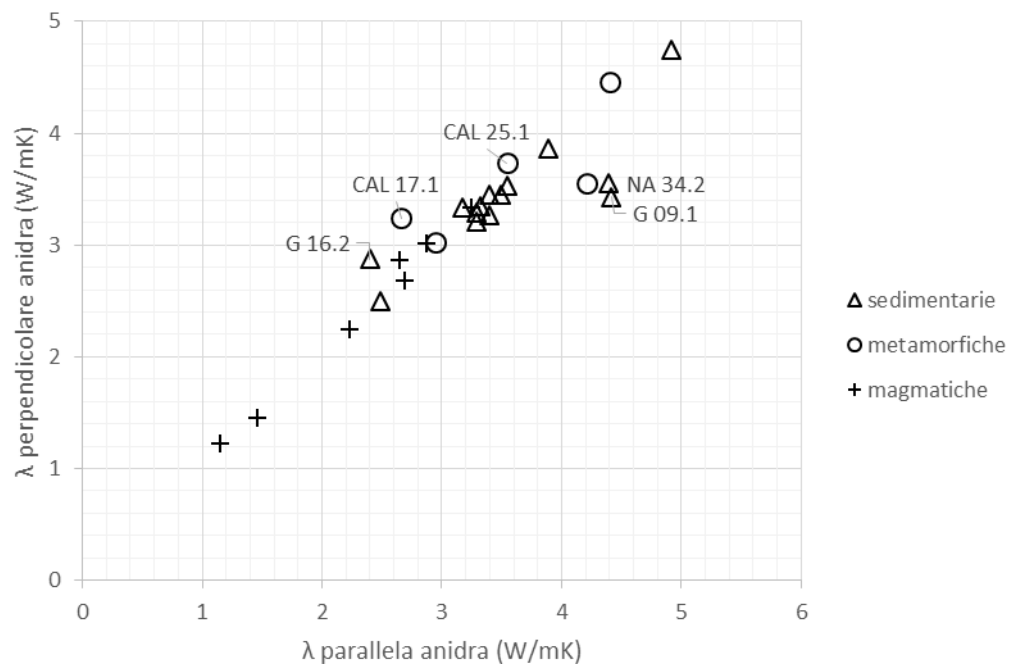


Figura 9. Correlazione tra conducibilità termica nei campioni analizzati, misurata parallelamente e perpendicolarmente alla stratificazione in condizioni anidre.

perpendicolare alla stratificazione. In condizioni sature (Figura 10) la situazione è essenzialmente la stessa anche se le deviazioni dal trend generale, sembrano essere aumentate. I campioni G 2.3 (una fillade) e I 02.1 (un calcare marnoso) presentano un grado di anisotropia maggiore che in condizioni anidre.

L'anisotropia si evidenzia nelle condizioni sature per la sostituzione dell'aria nei vuoti, avendo questa un valore di conducibilità termica di un ordine di grandezza superiore all'aria, inoltre le maggiori evidenze si ritrovano nelle rocce dotate di isoorientazione originaria, ovvero sedimentarie e metamorfiche in cui la maggior parte dei vuoti risulta concentrarsi lungo le superfici di anisotropia. Ne risulta che per queste rocce, specialmente in condizioni sature, i valori di conducibilità termica misurata parallelamente alla stratificazione/foliazione saranno i più alti.

Si è calcolato quindi il coefficiente di disomogeneità, come previsto da Popov et al. (1998), come:

$$\varepsilon = \frac{\lambda_{max} - \lambda_{min}}{\lambda_{media}} \quad (25)$$

La maggior parte dei valori ottenuti quindi si sono mantenuti nel range di differenze nella conducibilità termica dovuto al grado di anisotropia riscontrato di 0,38 (Popov et al. 1998) ma in alcuni casi lo hanno superato abbondantemente. I valori di disomogeneità più alti si sono riscontrati come ci si potrebbe aspettare nelle rocce metamorfiche e secondariamente in quelle sedimentarie. La categoria delle rocce magmatiche, sia intrusive che effusive è risultata quella con il coefficiente di disomogeneità minore, quindi con il grado di anisotropia maggiore. Generalmente i valori di conducibilità termica ottenuti in condizioni sature sono risultati più alti rispetto a quelli ottenuti in condizioni anidre. In alcuni casi la differenza tra i due valori è risultata negativa. Ciò è verosimilmente attribuibile a errori di misura. Infatti i campioni in cui si è riscontrato questo problema presentano bassi valori di porosità e la differenza tra i valori in condizioni sature e anidre rientra nell'errore dello strumento (pari al 5%).

5.2.1 Rocce sedimentarie

I campioni analizzati appartengono a diverse litologie; la litologia più rappresentata è quella dei calcari. La variabilità composizionale è comunque ampia anche in questo gruppo: sono presenti rocce carbonatiche con un'elevata percentuale di materia organica e con una componente terrigena non trascurabile. In generale le rocce carbonatiche impure sono risultate meno porose e con una conducibilità termica più elevata dovuta proprio alla densità più elevata. Le altre litologie presenti sono areniti, conglomerati e dolomie.

I risultati (Figure 11 e 12) non mostrano un chiaro trend lineare com'è stato evidenziato da altri autori. Questo può essere dovuto ad un errore nelle misure di porosità. Infatti molti campioni presentano bassi valori di porosità. La determinazione di tali valori, attraverso la metodologia descritta nel Capitolo 4.2, è affetta da una incertezza significativa.

Come ci si può aspettare i valori di conducibilità termica aumentano all'aumentare della densità del campione sia in condizioni anidre che sature (Figura 13). Ciò è dovuto alla riduzione di volume dei pori che essendo riempiti di un mezzo poco conduttivo abbassano il valore della conducibilità termica di bulk del campione.

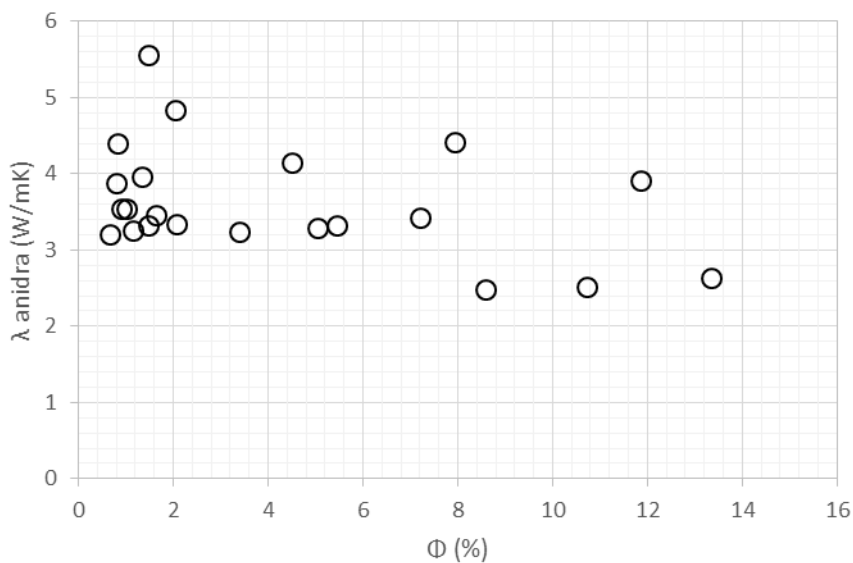


Figura 11. Correlazione tra porosità (in ascissa) e conducibilità termica (in ordinata) in condizioni anidre dei campioni analizzati di rocce sedimentarie.

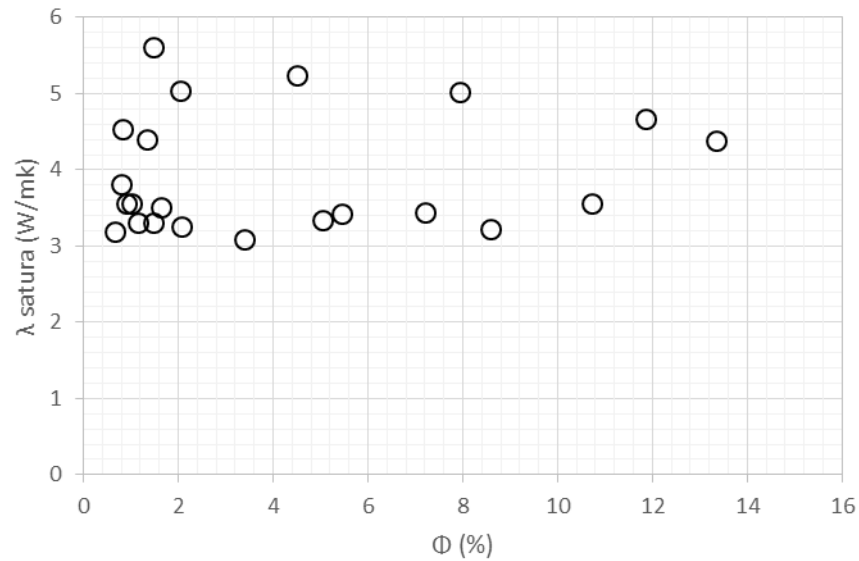
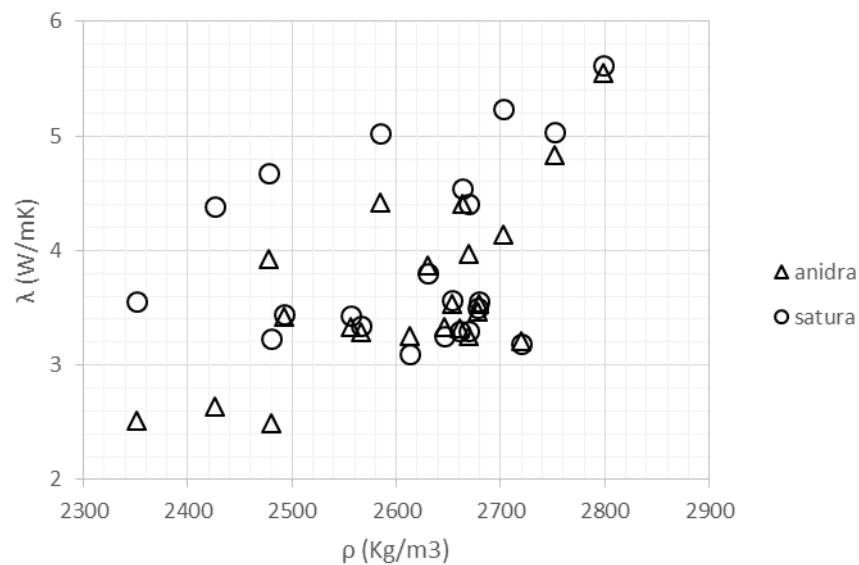


Figura 12. Correlazione tra porosità (in ascissa) e conducibilità termica (in ordinata) in condizioni sature dei campioni di rocce sedimentarie.



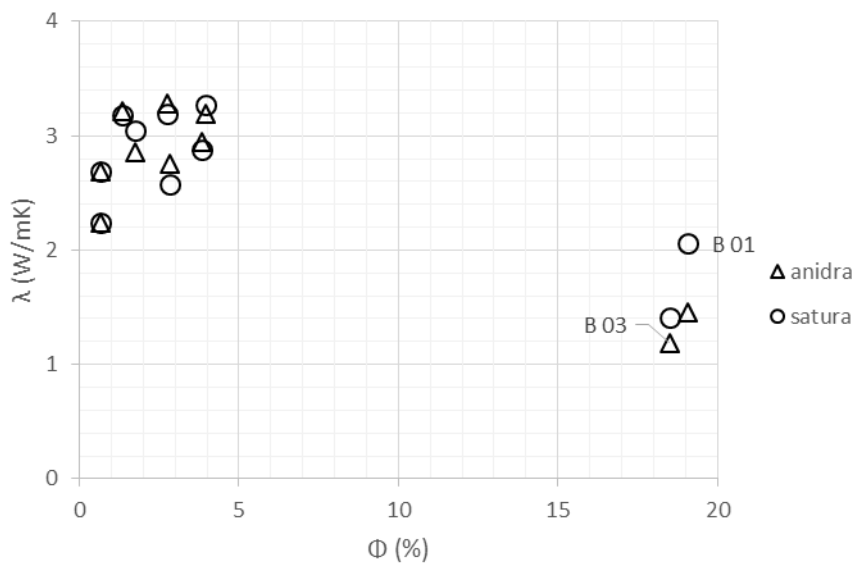


Figura 14. Correlazione tra porosità (in ascissa) e conducibilità termica (in ordinata) nei campioni analizzati di rocce magmatiche sia in condizioni anidre che sature.

Questi ultimi presentano caratteristiche fisiche e termiche che si discostano dal trend generale delle altre rocce magmatiche in ragione della loro elevata porosità. Il numero di rocce magmatiche analizzate non rappresenta un campione statisticamente significativo.

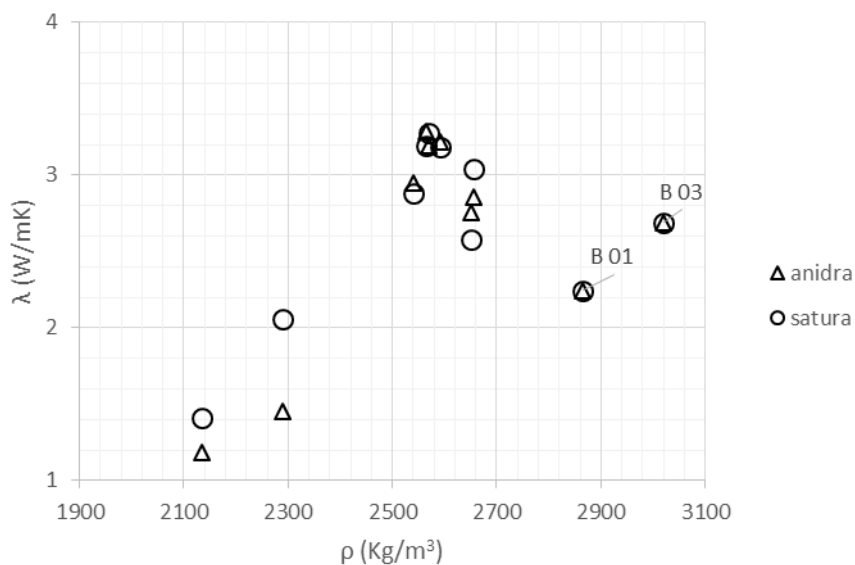


Figura 15. Correlazione tra massa volumica apparente (in ascissa) e conducibilità termica (in ordinata) nei campioni analizzati di rocce magmatiche sia in condizioni anidre che sature.

Tralasciando i due punti a porosità più elevata che rappresentano rocce vulcaniche (NA 06.2 e NA 46.1, due tefriti) ad alta porosità e quindi bassa conducibilità termica, si evince dal grafico in Figura 14 come non ci sia un trend chiaro tra porosità e conducibilità termica, né in condizioni anidre né in condizioni sature. Tuttavia come ci si potrebbe aspettare c'è una relazione di proporzionalità inversa fra le due grandezze.

Per quanto riguarda la massa volumica apparente (Figura 15), il comportamento è simile a quello delle rocce sedimentarie, ovvero si nota una relazione di proporzionalità diretta non ben delineata fra le due grandezze. I due campioni di basalti (B 01 e B 03) si collocano al di fuori di questo trend. La pasta di fondo vetrosa e i minerali femici che compongono i basalti potrebbero spiegare questo divergenza dal resto delle rocce magmatiche considerate.

5.2.3 Rocce metamorfiche

Le rocce metamorfiche analizzate, essendo in numero molto limitato, non rappresentano un campione statisticamente rappresentativo. Sono state trattate in quanto rappresentano le rocce con il maggior grado di anisotropia. Le litologie rappresentate sono: serpentinite, gneiss, scisti e filladi. I trend che si possono individuare nelle Figure 16 e 17 sono simili a quelli trovati per rocce sedimentarie e magmatiche.

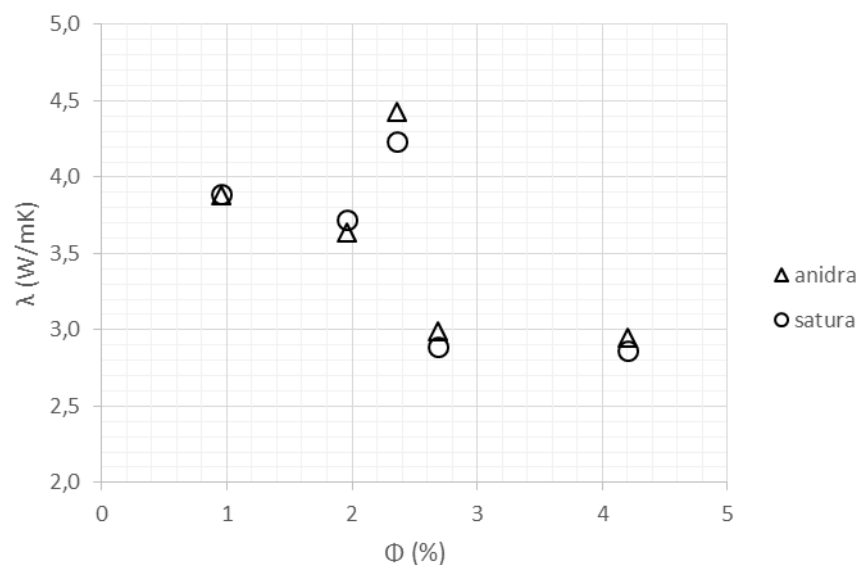


Figura 16. Correlazione tra porosità (in ascissa) e conducibilità termica (in ordinata) nei campioni analizzati di rocce metamorfiche sia in condizioni anidre che sature.

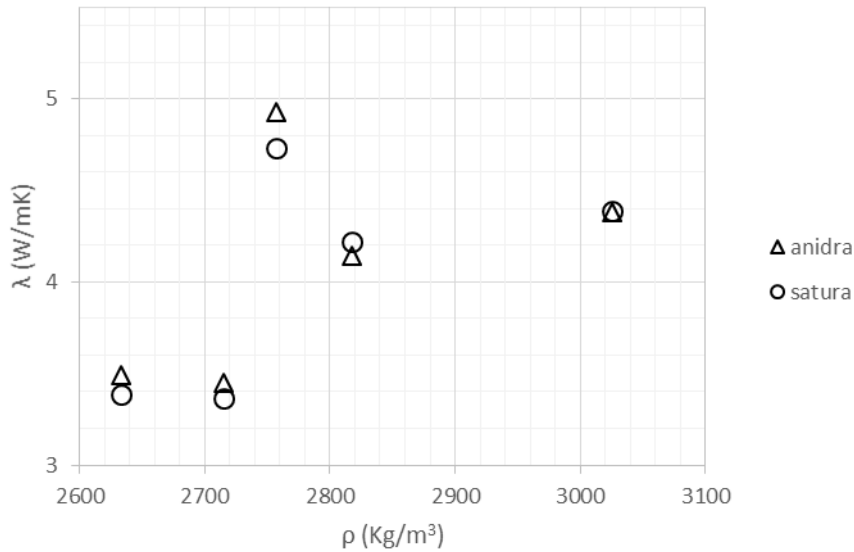


Figura 17. Correlazione tra massa volumica apparente (in ascissa) e conducibilità termica (in ordinata) nei campioni analizzati di rocce metamorfiche sia in condizioni anidre che sature.

5.3 Discussione dei risultati

I dati sperimentali confermano le valutazioni effettuate dagli autori presi in considerazione durante la ricerca bibliografica:

- Porosità e conducibilità termica risultano tipicamente parametri inversamente proporzionali; la porosità costituisce il parametro di maggiore influenza nei valori di conducibilità termica sia nelle rocce sedimentarie che in quelle vulcaniche. Questo comportamento è attribuibile agli elevati valori di porosità delle due categorie di rocce dovuti alle loro condizioni genetiche.
- Massa volumica e conducibilità termica sono direttamente proporzionali. Questo fattore ha maggiore rilevanza nelle rocce plutoniche e verosimilmente anche in quelle metamorfiche. In queste rocce, in cui i valori di porosità sono particolarmente bassi, la conduzione termica è maggiormente influenzata dall'associazione mineralogica. In particolare, nel caso delle rocce plutoniche dalla presenza di feldspati e per quanto riguarda le rocce metamorfiche dalla percentuale di quarzo.

- A conferma di quanto evidenziato da Yasar et al (2008), la conducibilità termica risulta maggiormente influenzata dalla porosità che non dalla massa volumica apparente. Questo dipende dalla forte influenza che hanno i pori nel processo di trasporto del calore dovuto al forte contrasto nelle proprietà termiche con le fasi minerali.
- I litotipi geneticamente anisotropi (sedimentarie e metamorfiche) evidenziano tale caratteristica anche nella variabilità delle conducibilità termica.
- Rocce vulcaniche e sedimentarie essendo maggiormente influenzate dalla porosità assumono un comportamento analogo per quanto concerne le relative proprietà termiche. Nelle rocce plutoniche e metamorfiche, i cui parametri termici sono maggiormente influenzati dall'associazione mineralogica, l'effetto della porosità, generalmente molto ridotta, non risulta così evidente. Il grado di anisotropia risulta quindi essere decrescente andando da rocce metamorfiche a sedimentarie/vulcaniche a plutoniche.
- Le relazioni di porosità e massa volumica apparente con la conducibilità termica risultano chiaramente lineari per le rocce sedimentarie. Per rocce magmatiche e metamorfiche il numero di campioni analizzati non è stato sufficiente ad evidenziare lo stesso trend ma non c'è motivo di credere, come confermato da un'analisi bibliografica, che il comportamento di rocce magmatiche e metamorfiche possa essere diverso.
- Rocce mafiche presentano valori di conducibilità termica minori delle rocce sialiche in ragione della diverse fasi mineralogiche dominanti.

6. Modellazione numerica

L'ultima parte del presente lavoro di tesi consiste in uno studio di propagazione del calore alla microscala con il metodo degli elementi finiti. Questo strumento permette infatti lo studio di sistemi con geometrie complesse e condizioni al contorno variabili che difficilmente potrebbero essere indagati analiticamente o con il metodo delle differenze finite. Tale studio è stato svolto su un campione di trachite proveniente dai Colli Euganei ed è finalizzato a dimostrare la validità di un processo di modellazione numerica alla microscala utilizzando il software Feflow attraverso una *back analysis*. Inoltre è stato indagato il processo di propagazione del calore alla scala mineralogica previa analisi di sensitività che ha permesso di individuare le fasi che maggiormente contribuiscono al valore di bulk di conducibilità termica.

Il metodo agli elementi finiti è una tecnica numerica utilizzata per trovare soluzioni approssimate di problemi descritti da equazioni differenziali alle derivate parziali. Il software utilizzato per la modellazione numerica è Feflow 7.0 sviluppato dalla DHI. Il codice di calcolo Feflow (*Finite Element Modelling of Flow, Mass and Heat Transport in Porous and Fractured Media*) è stato sviluppato per la modellazione di acque sotterranee e di mezzi porosi, può simulare una serie di processi come il flusso di fluidi, il trasporto di agenti contaminanti e di calore per differenti gradi di saturazione.

L'analisi è stata svolta su un'immagine ottenuta in spettrometria XRF come descritto nel capitolo seguente. Una volta determinata l'associazione mineralogica e convertita l'immagine raster in un file vettoriale è stato possibile assegnare ad ogni fase dei parametri termici ottenuti attraverso un'indagine bibliografica integrata da misure dirette.

6.1 Realizzazione dell'immagine

Il campione di trachite analizzato proviene da Rocca Pendice (PD). Inizialmente il campione è stato caratterizzato tramite diffrazione delle polveri ed un affinamento Rietveld. I risultati mostrano come le fasi più presenti siano i feldspati: anortite (38,56%), sanidino (14,31%) e ortoclasio (10,12%). Le fasi

mafiche sono rappresentate da augite (2,79%) e biotite (1,51%). Infine sono presenti come fasi accessorie la cristobalite (4,91%) e la magnetite (1,71%).

Il campione è stato dunque sottoposto ad un'analisi tessiturale e modale. Questa caratterizzazione è stata dapprima eseguita con uno studio al microscopio ottico in luce trasmessa. Grazie a questa analisi, le fasi mineralogiche principali sono state individuate. L'associazione mineralogica è stata perfezionata grazie ad un'analisi in micro fluorescenza ai raggi X. La spettrometria μ XRF (*micro X-ray fluorescence*) è una tecnica di analisi non distruttiva che permette di conoscere la composizione elementare di un campione attraverso lo studio della radiazione di fluorescenza ai raggi X. Tale radiazione è emessa dagli atomi del campione in seguito a eccitazione che si ottiene irraggiando il campione con raggi X. La fluorescenza a raggi x è stata scelta perché è una tecnica capace di fornire informazioni sia tessiturali che modali.

Per quanto concerne la tessitura, il campione presenta caratteristiche intermedie fra una roccia intrusiva ed una vulcanica: sono presenti fenocristalli di feldspato e biotite oltre a cristalli di dimensioni minori immersi in una pasta afaniti costituita essenzialmente da microcristalli aciculari non identificati. Non è stata riscontrata presenza di vetro. Nel complesso la tessitura può dirsi porfirica.

Per quanto riguarda l'analisi modale invece per ogni campione sono stati rilevati i seguenti elementi: Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Si, S, Sr, Ti, Zr.

Come risultato finale sono state create delle mappe di distribuzione degli elementi più significativi: Al, Ca, Fe, K, Mg, P, Si, Ti. Queste immagini così ricavate sono state sovrapposte per un'analisi multispettrale così ogni cristallo è stato caratterizzato. Il risultato è un'immagine raster (Figura 18) in falsi colori in cui ad ogni colore è stato assegnato un minerale.

La pasta di fondo, abbondantemente diffusa, riveste una grande importanza nel trasporto di calore (Simion, 2016). È stata caratterizzata in μ XRF ed è risultata composta principalmente da feldspati. La matrice microcristallina presenta feldspati alcalini, plagioclasti e a volte feldspati ricchi in Ca. La componente vetrosa, amorfa si può considerare trascurabile.

Per poter creare un modello numerico da un'immagine di tipo raster, è stato necessario convertirla in un'immagine di tipo vettoriale, in cui ad ogni poligono corrisponde un cristallo. La dimensione minima dei cristalli è quella di un pixel (68 x 69 μ m).

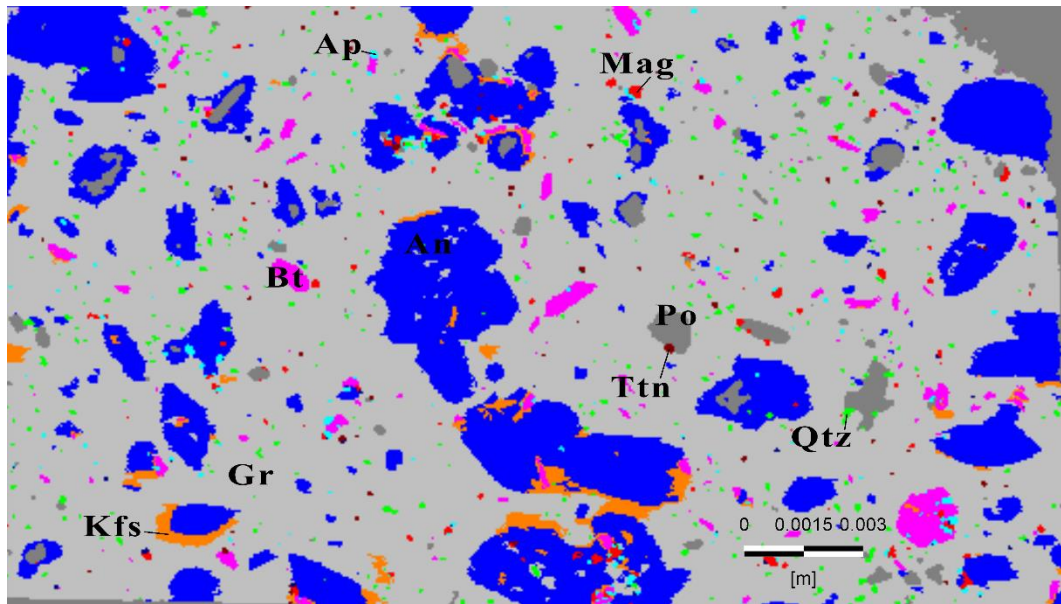


Figura 18. Immagine in falsi colori, ottenuta al microscopio ottico, da una sezione sottile di trachite e caratterizzata in μ XRF. Ad ogni minerale è stato assegnato un colore. L'anortite è rappresentata in blu, la biotite in rosa, il sanidino in arancione, il quarzo in verde, la magnetite in rosso, l'ilmenite in marron e in azzurro l'apatite.

Questa dimensione rappresenta il limite di rivelabilità dello strumento; per tale ragione, eventuali elementi di dimensioni minori è stato classificato come appartenente alla matrice.

6.2 Impostazione del problema

Il primo passo nella realizzazione del modello è stata la creazione della *supermesh* (Figura 19) che rappresenta la base della *mesh* agli elementi finiti. Questa è costituita da 406 poligoni irregolari che rappresentano l'insieme di cristalli e pasta di fondo individuati nel campione. Il dominio di modellazione coincide con i bordi esterni della sezione sottile ed ha dimensioni 35,3x19,9 mm.

Utilizzando l'algoritmo *triangle* è stata poi creata la *mesh*. Questa operazione ha permesso di ottenere una maglia di triangoli che rispettano il criterio di Delaunay.

I parametri utilizzati sono:

- Angolo minimo per i triangoli della *mesh*: 30°.
- Forzatura del criterio di Delaunay.
- *Polygon target size*: 0,05 m.
- Numero di elementi proposti: 100.000.

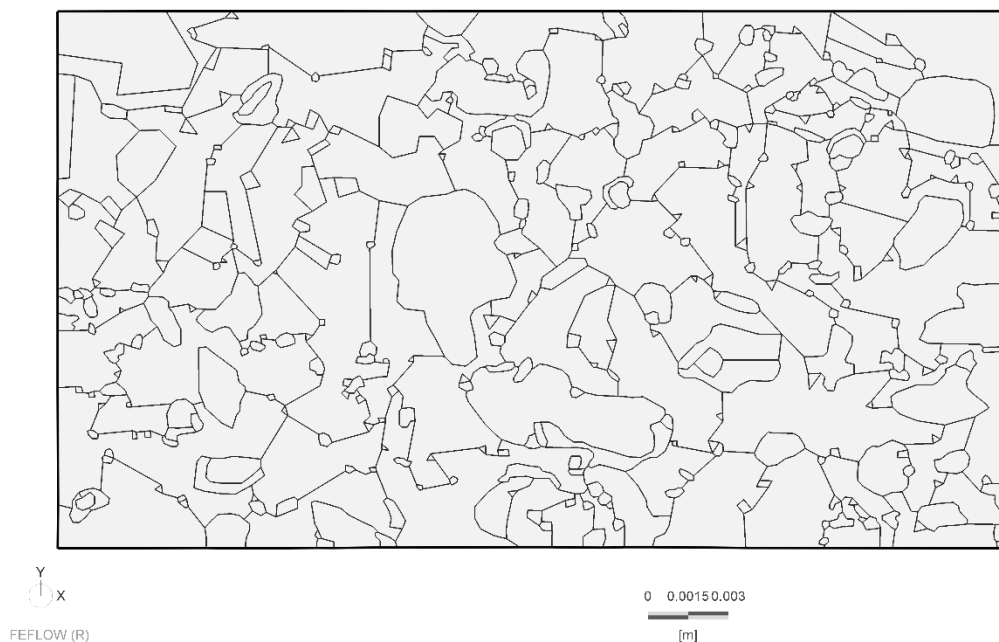


Figura 19. Supermesh utilizzata per la modellazione numerica.

La *mesh* ottenuta è composta da 165.191 elementi triangolari che rispettano per il 99,985% il criterio di Delaunay.

Il problema è stato impostato in 2D imponendo una proiezione orizzontale (con uno spessore dell'acquifero pari allo spessore della sezione sottile analizzata, 30 μ m) e in condizioni sature. La simulazione è stata condotta imponendo un regime stazionario per il flusso di fluido, transitorio per il trasporto di calore. Il tempo di simulazione è variato per l'analisi di sensitività e per la *back analysis*.

6.2.1 Condizioni al contorno

Per la soluzione di un'equazione differenziale è necessario imporre delle condizioni al contorno ai margini del dominio di calcolo, oltre alle impostazioni iniziali. In Feflow le condizioni al contorno che possono essere assegnate variano a seconda dell'equazione presa in considerazione; pertanto si possono impostare per il flusso di fluido, per il trasporto di calore e per il trasporto di massa. Le condizioni al contorno assegnabili in Feflow sono di 4 tipi: Dirichlet, Neumann e Cauchy, inoltre è possibile utilizzare le condizioni al contorno del quarto tipo che permettono di fissare le soluzioni dell'equazione differenziale ad un solo nodo del reticolo.

Per quanto riguarda il flusso di fluido le condizioni al contorno di Neumann sono state fissate lungo i nodi dei due lati più corti del dominio di calcolo (Bordi E e O in Figura 20) con il valore di 0 m/s. Ovvero si è imposta la condizione per cui il flusso di fluido all'interno del dominio sia nullo.

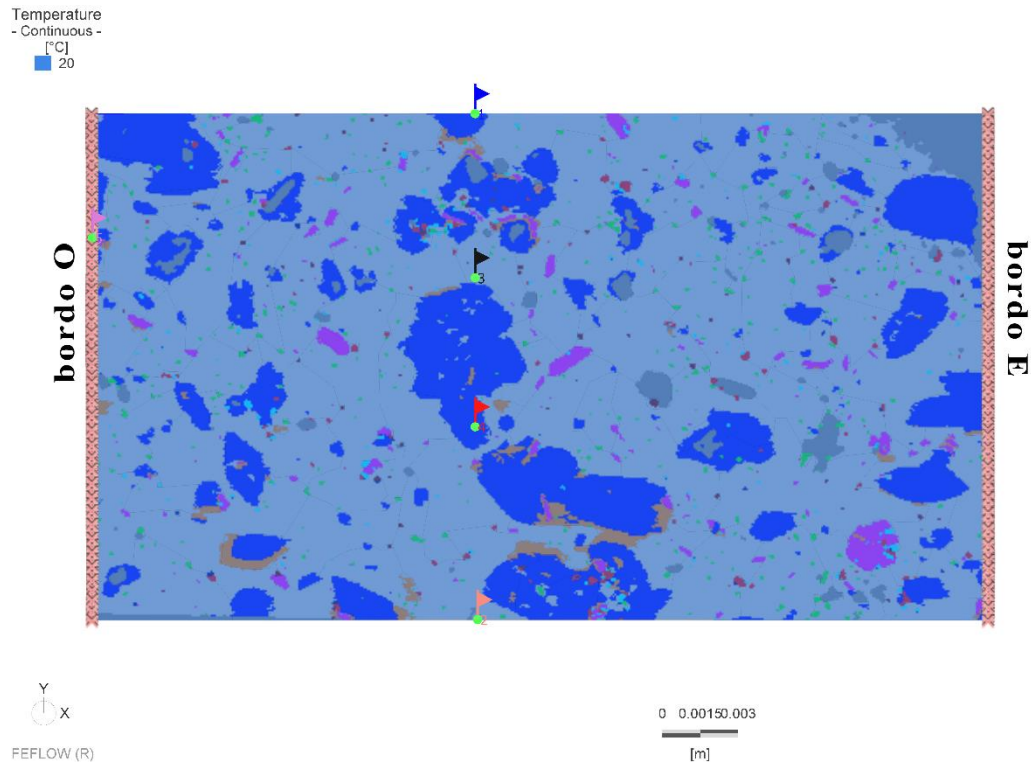


Figura 20. Condizioni al contorno e condizioni iniziali imposti al modello.

Per quanto riguarda il trasporto di calore, agli stessi nodi sono state impostate le condizioni al contorno di Dirichlet. Al bordo E (il lato a destra nel dominio di calcolo) è stata fissata una temperatura costante di 20°C. Al bordo O invece la temperatura è stata impostata in funzione del tempo simulando un impulso di calore in onda quadra. La durata dell'impulso è diversa per l'analisi di sensitività e per la *back analysis*. La condizione iniziale di temperatura è stata imposta pari a 20°C.

6.2.2 Parametri dei materiali

Il passaggio successivo nella creazione del modello è l'assegnazione dei parametri dei mezzi nel dominio di calcolo. Questi si dividono in:

a. Parametri fisici

- Porosità. Non avendo misure dirette di porosità primaria, si è fatto riferimento a valori bibliografici di porosità per le rocce cristalline, quindi è stato assegnato a tutti i singoli minerali il valore di 0,001. Per quanto riguarda i pori invece il valore è stato impostato a 0,999 non essendo possibile avere nel modello un mezzo composto da soli vuoti.
- Trasmissività idraulica. I dati utilizzati sono stati ottenuti analogamente a quelli di porosità. Il valore utilizzato per i cristalli è di 10^{-15} m²/s; quello per i pori di 1 m²/s.
- Dispersione. Vista la scarsità dei dati di dispersione in letteratura è stato necessario ricorrere ad una stima. Perciò il rapporto tra dispersione longitudinale e trasversale è stato impostato a 3.

b. Parametri termici

Tabella 6. Parametri termici inseriti nel modello.

	λ (W/mK)	C (MJ/m ³ K)
Anortite	2,05	1,932
Apatite	1,36	2,226
Augite	4,17	2,211
Biotite	1,63	2,233
Ilmenite	2,20	3,687
K-feldspato	2,44	1,748
Magnetite	4,99	3,120
Quarzo	7,69	1,848
Groundmass	2,44	1,748
Aria	0,0257	0,00122
Acqua	0,65	4,166

- Conducibilità termica. Per la realizzazione del modello sono stati utilizzati i valori della mediana dei dati di conducibilità termica trovati in letteratura, integrati da misure dirette. Per quanto riguarda la pasta di fondo il valore utilizzato è quello del feldspato potassico in quanto tale

pasta, durante uno studio precedente (Simion, 2016) è stata caratterizzata come un insieme di microcristalli di feldspato alcalino. Ai pori invece sono stati assegnati nelle due simulazioni in condizioni anidre e sature, i valori di conducibilità termica di aria ed acqua.

- Capacità termica volumetrica (C). I valori utilizzati sono stati ricavati da bibliografia (Schon, 2011).

6.3 Analisi di sensitività

L'analisi di sensitività è un processo che permette di valutare l'importanza ed il peso di un parametro all'interno di un modello. Nel caso di questo studio lo scopo è quello di valutare l'influenza delle varie fasi costituenti la roccia rispetto al valore di bulk di conducibilità termica della roccia, che è stato misurato in laboratorio. Tale analisi consiste nel variare uno alla volta uno dei parametri termici (conducibilità termica o capacità termica volumetrica) per ogni minerale. Variando l'input viene valutata la risposta del sistema, l'output.

Nel dominio di calcolo sono stati impostati dei punti di osservazione teorici nei quali viene registrata la temperatura in funzione del tempo durante la simulazione numerica. L'onda termica raggiunge i punti di controllo in tempi diversi al variare delle proprietà del mezzo che attraversa; pertanto al medesimo tempo di osservazione, la temperatura registrata allo stesso punto di osservazione potrà risultare diversa. La differenza tra le due temperature registrate è indice dell'influenza del parametro che è stato variato. Le variazioni hanno previsto un incremento ed un decremento del 50% rispetto ai valori iniziali.

Le condizioni al contorno applicate al modello sono descritte nel capitolo 6.3. L'impulso di calore applicato al bordo O ha equazione:

$$\begin{cases} T = 20 & \text{per } t < 1; t \geq 21 \\ T = 30 & \text{per } 1 \leq t < 21 \end{cases} \quad (26)$$

Il tempo di simulazione è di 42s con una *step time size* massima di 1s. Questo lasso di tempo ha permesso che la perturbazione termica arrivasse ad ogni punto di osservazione e che venissero registrati cambiamenti significativi nei valori di temperatura al variare dei valori di input (Figura 22).

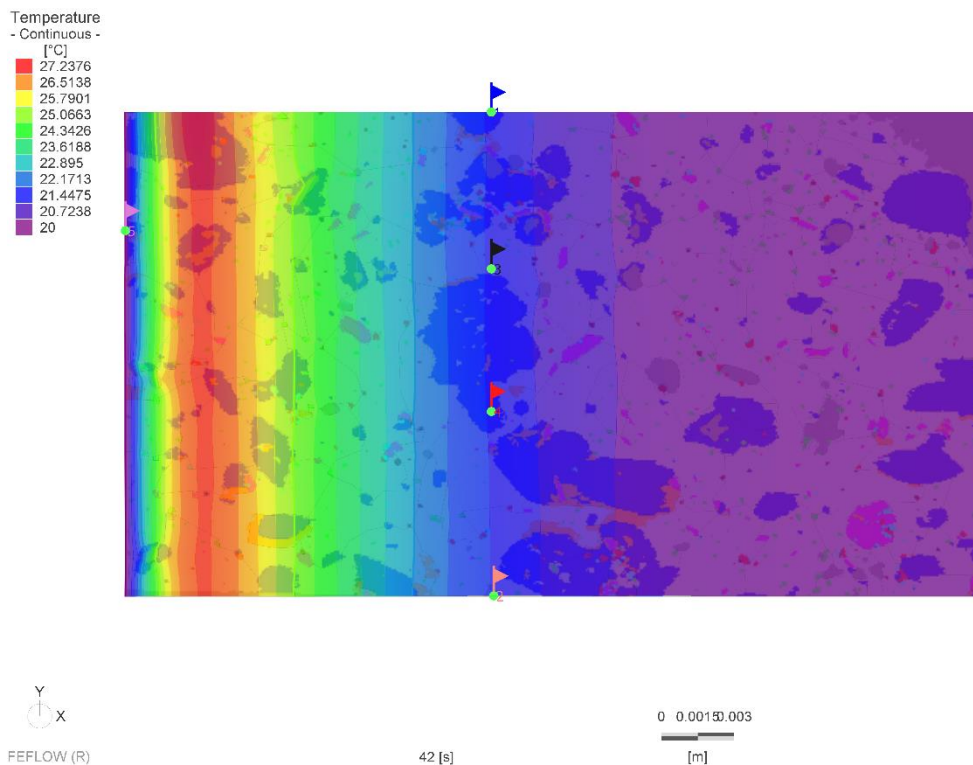


Figura 21. Temperatura nel dominio di calcolo dopo 42s, al termine della modellazione. Le cinque bandierine rappresentano i punti di controllo ai quali è stata registrata la temperatura. I punti sono stati scelti in modo da non essere influenzati dalla temperatura costante di 20°C.

I risultati mostrano come ci sia una relazione di proporzionalità diretta tra la temperatura misurata ai punti di controllo e i valori di conducibilità termica e una relazione di proporzionalità inversa tra capacità termica e temperatura. L'influenza dei due parametri viene quantificata dal fattore di sensitività. Le correlazioni tra temperatura\conducibilità termica e temperatura\capacità termica sono lineari con un coefficiente di determinazione maggiore per la conducibilità termica.

Ottenute queste curve, si è potuto procedere con la determinazione del fattore di sensitività. La misura della sensitività locale (s_{ij}) del parametro variato (x_i) rispetto alla funzione (y_j) è rappresentato dalla pendenza della funzione che descrive il variare di y_j in funzione di x_i (Sher et al. 2011):

$$s_{ij} = \frac{\partial y_j}{\partial x_i} \quad (27)$$

Il fattore di sensitività così calcolato non permette il confronto tra misure di sensitività di diverse variabili, che quindi deve essere normalizzato, secondo la seguente equazione:

$$s_n = \left| \frac{\partial y_j}{\partial x_i} \right| \frac{x_i^i}{y_j^i} \quad (28)$$

Dove x_i^i e y_j^i sono i valori iniziali della variabile e della funzione, in questo caso del parametro termico e della temperatura misurata al punto di osservazione. I fattori di sensitività calcolati per ogni minerale sia per la conducibilità termica che per la capacità termica volumetrica, sono riportati in Figura 22.

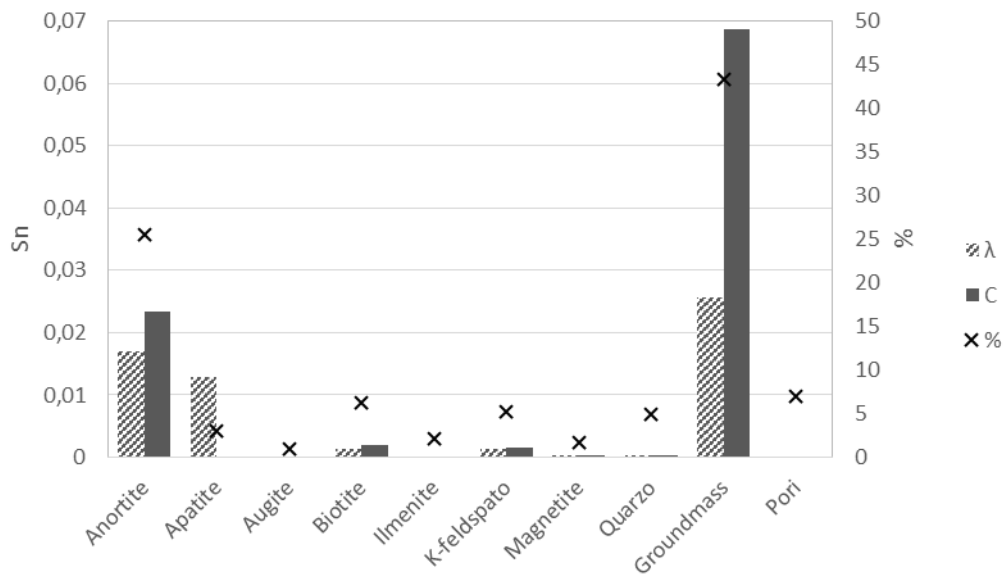


Figura 22. Fattori di sensitività calcolati per ogni minerale sia per la conducibilità termica che per la capacità termica volumetrica. La serie % riporta l'abbondanza delle fasi in valori percentuali.

Grazie a questa analisi di sensitività si può verificare come siano le fasi più abbondanti (matrice ed anortite), ad influenzare la propagazione del calore nel campione esaminato, a differenza delle fasi minori che, anche se presenti in quantità non trascurabile e distribuite omogeneamente nel campione, hanno un impatto nel trasporto del calore trascurabile. L'unica eccezione è rappresentata dall'apatite, minerale accessorio presente sotto forma di cristalli di piccole

dimensioni (circa 0,2mm di diametro), i cui valori di conducibilità termica possono influenzare i parametri termici complessivi della roccia alla mesoscala. In generale si può affermare che ci sia una relazione di proporzionalità tra abbondanza della fase e influenza che esercita complessivamente sulla roccia.

Dai risultati ottenuti con quest'analisi i pori risultano influenti, ciò è dovuto alle variazioni estremamente ridotte dei parametri termici dell'aria, che satura i pori. Valori che si discostassero troppo da quelli riportati in Tabella 6 non sarebbero realistici. Tuttavia i pori, proprio a causa dei bassi valori di conducibilità e capacità termica del mezzo che li riempie svolgono un ruolo importante nel processo di conduzione termica. A causa del forte contrasto nei parametri termici in corrispondenza dei pori si hanno forti deformazioni dell'onda termica (Figure 24 e 25).

Le isoterme subiscono una flessione sia durante il processo di riscaldamento (Figura 23) che di raffreddamento (Figura 24). La temperatura dell'aria che satura i pori risente immediatamente di una perturbazione termica che si propaga in una roccia. Tuttavia, a causa della conducibilità termica molto ridotta dell'aria, i pori fungono da resistenza termica provocando un rallentamento dell'onda termica e riducendo il valore di conducibilità termica globale.

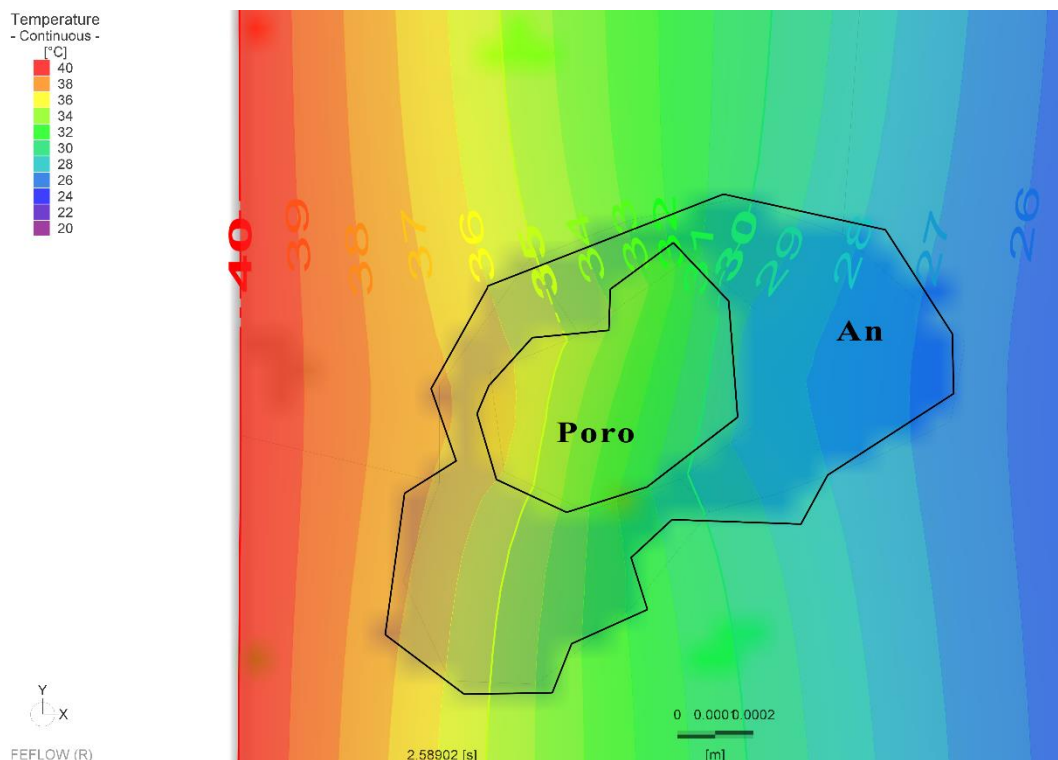


Figura 23. Effetto di deformazione delle isoterme dovuto alla presenza di un poro saturo d'aria durante il riscaldamento.

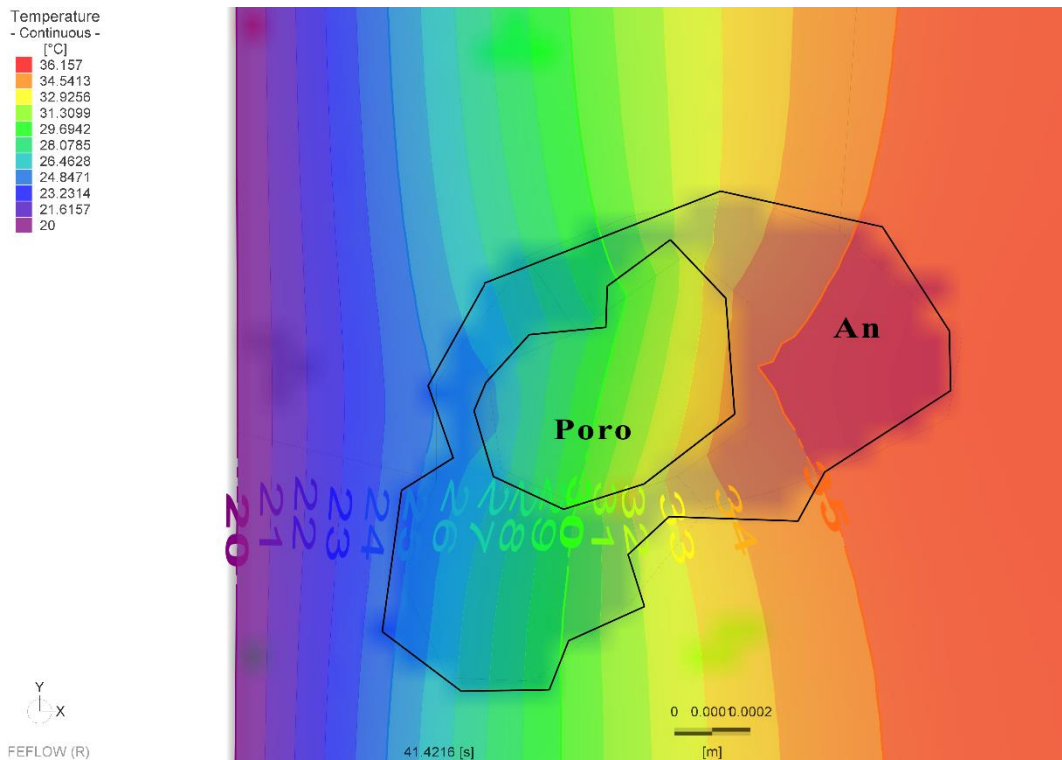


Figura 24. Effetto di deformazione delle isoterme dovuto alla presenza di un poro saturo d'aria durante il raffreddamento.

Nel caso di pori saturi d'acqua il comportamento è molto simile (Figure 25 e 26).

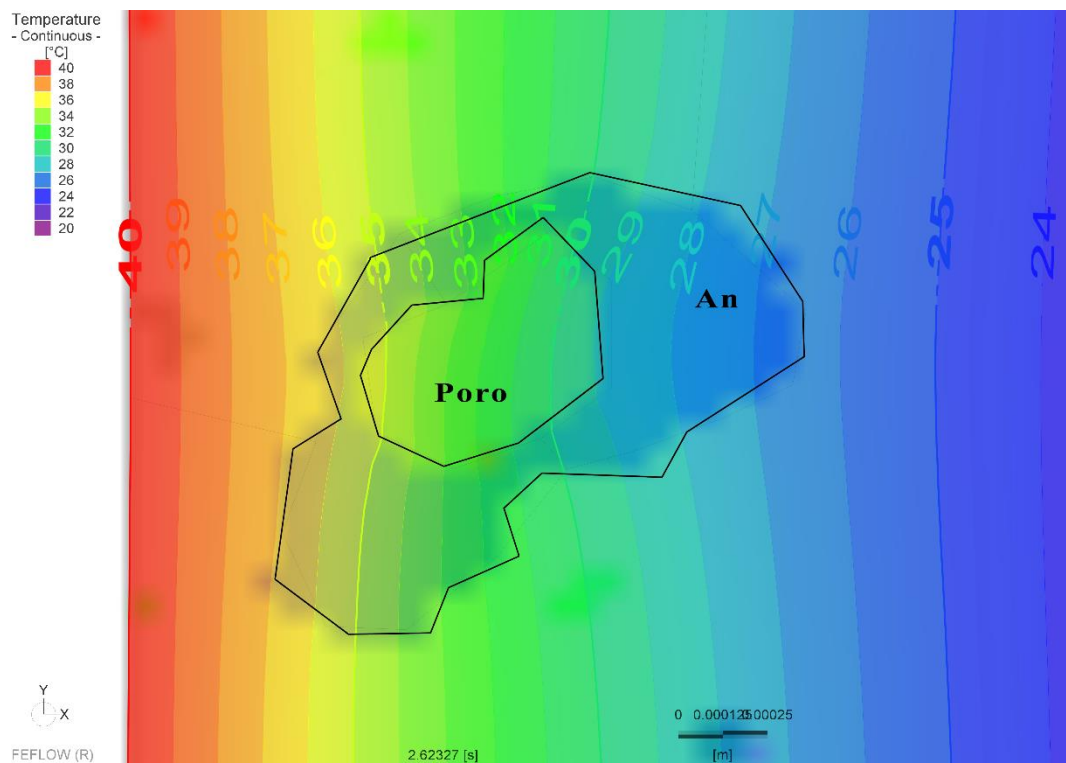


Figura 25. Effetto di deformazione delle isoterme dovuto alla presenza di un poro saturo d'acqua durante il riscaldamento.

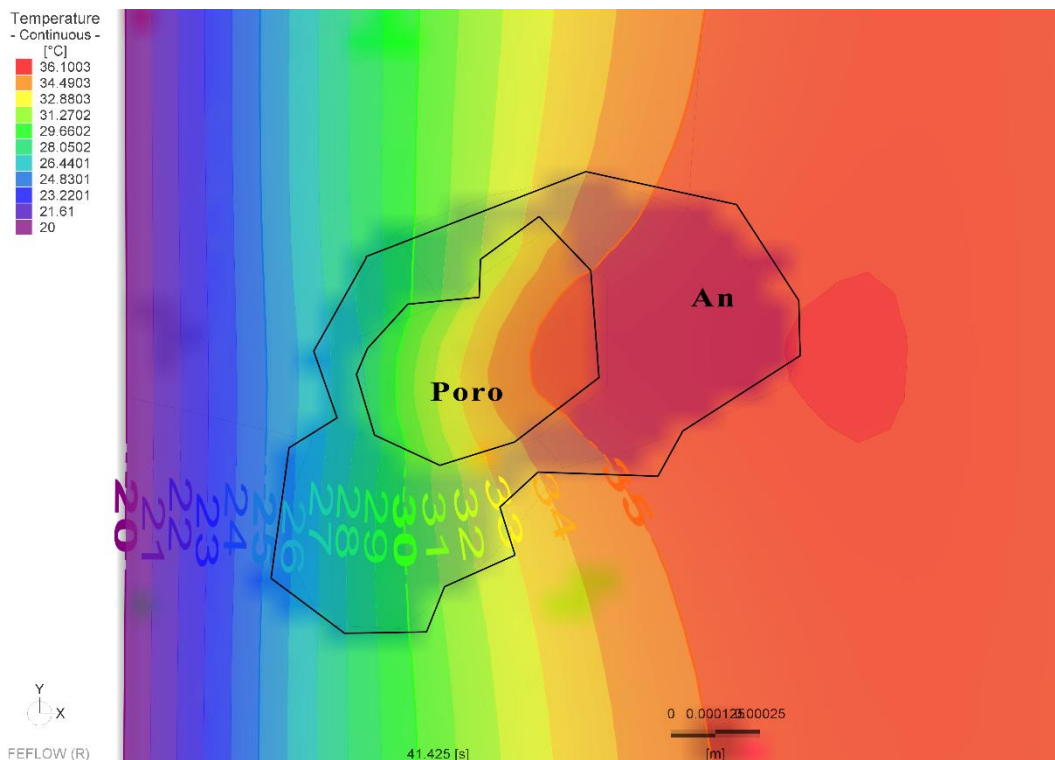


Figura 26. Effetto di deformazione delle isoterme dovuto alla presenza di un poro saturo d'acqua durante il raffreddamento.

Perciò, vista la grande differenza dei valori di capacità termica di aria ed acqua, il comportamento di resistenza termica dei pori si può attribuire essenzialmente ai valori di conducibilità termica del mezzo che riempie i pori.

Per quanto riguarda le altre fasi invece la capacità termica volumetrica risulta essere in assoluto il parametro che maggiormente può influenzare i parametri termici di bulk. Per il caso particolare della trachite, la matrice è molto abbondante perciò riveste un ruolo preponderante. Si nota che una variazione di capacità termica volumetrica comporta variazioni importanti, nei parametri termici di una roccia, rispetto ad una variazione di conducibilità termica nel caso in cui interessi le fasi più abbondanti. Relativamente alle fasi mineralogiche meno abbondanti, d'altra parte il valore di capacità termica volumetrica può essere considerato trascurabile.

I valori di conducibilità termica rivestono generalmente un ruolo minore, anche se comunque importante, rispetto a quelli di capacità termica volumetrica. Tuttavia, valori particolarmente bassi di conducibilità termica, come nel caso dell'apatite condizionano fortemente la propagazione del calore nella roccia deviando l'onda termica e aumentando il gradiente di temperatura nell'intorno del cristallo.

6.4 Back analysis

Lo scopo del processo di *back analysis* è quello di adattare i parametri termici assegnati nel modello numerico ad ogni fase mineralogica in modo da far coincidere i dati simulati con quelli sperimentali. Si tratta di un'operazione di confronto tra un modello numerico a cui sono stati assegnati i valori di conducibilità e capacità termica misurati sperimentalmente, e una serie di modelli nei quali alle varie fasi sono stati assegnati dapprima i parametri termici riportati nel Capitolo 6.4; in un secondo momento valori che permettessero un fitting tra risultati sperimentali e numerici. In particolare sono stati variati i parametri termici assegnati alle varie fasi in modo da far coincidere le temperature misurate in uno stesso punto nei vari modelli.

Per questo tipo di analisi si sono mantenute le condizioni al contorno descritte nel capitolo 6.3 con l'unica variazione dell'impulso di calore al bordo E del dominio di calcolo. L'impulso, di durata e temperatura maggiore ha equazione:

$$\begin{cases} T = 20 & \text{per } t < 1; t \geq 41 \\ T = 40 & \text{per } 1 \leq t < 41 \end{cases} \quad (29)$$

Tali valori sono stati scelti per permettere che l'onda termica avesse un'ampiezza maggiore e che comportasse variazioni di temperatura più significative rispetto all'analisi di sensitività. Il tempo di durata della simulazione è di 100s e come *time step size* massimo è stato imposto il valore di 2s.

Sono state effettuate due simulazioni:

- La prima riproduce la misura sperimentale in laboratorio: ad ogni fase (compresi i pori) sono stati assegnati i valori ottenuti sperimentalmente sul campione anidro di trachite: 1,86 W/mK per la conducibilità termica e 1,99 MJ/m³K per la capacità termica volumetrica.
- Nella seconda alle fasi sono stati assegnati i parametri termici ricavati dalla ricerca bibliografica, integrati con le misure dirette, riportati in Tabella 6.

Il confronto tra le due simulazioni è avvenuto misurando le differenze di temperatura registrate ai vari punti di osservazione (Figura 27).

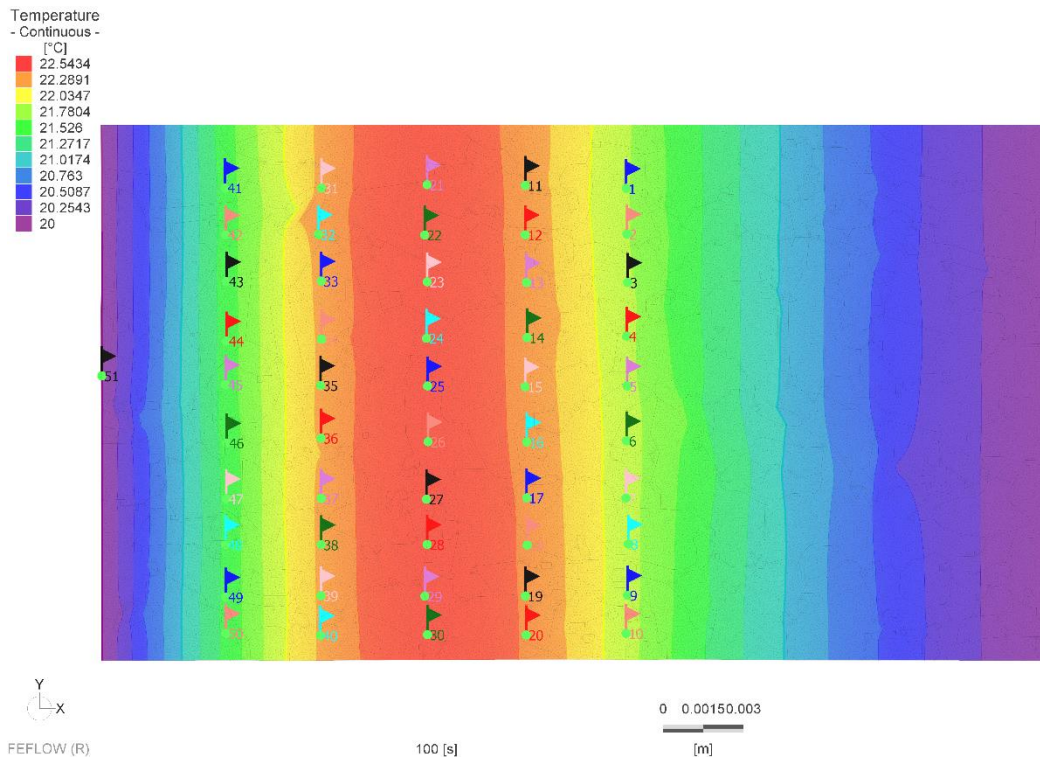


Figura 27. Punti di osservazione impostati durante la back analysis.

Per ogni punto di osservazione è stata registrata la curva di evoluzione della temperatura in funzione del tempo (Figura 28).

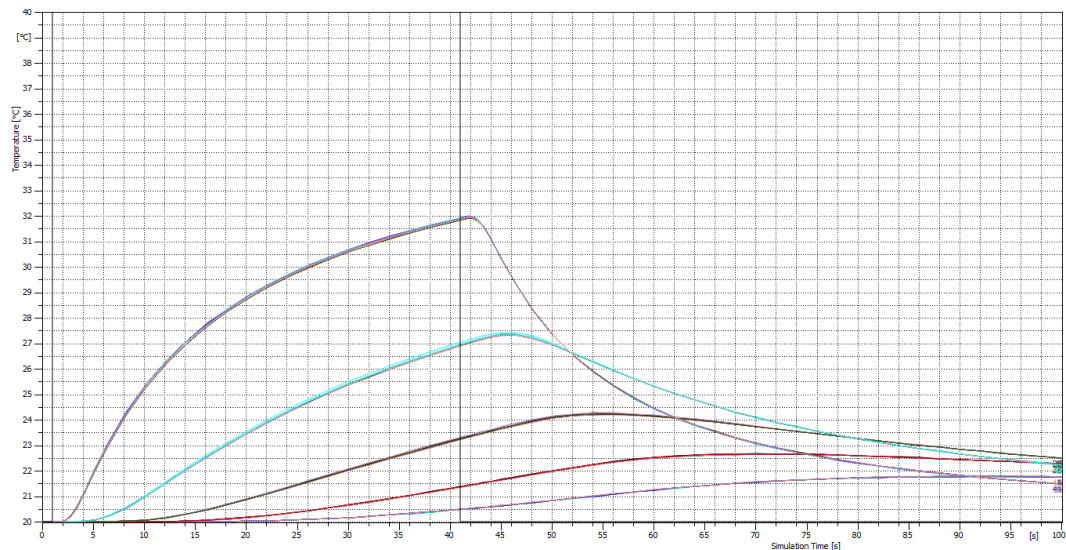


Figura 28. Curve di temperatura registrate ai punti di osservazione durante una simulazione. Essendo le variazioni di temperatura minime (nell'ordine di grandezza del secondo decimale) le temperature misurate ai punti di osservazione allineati sono sovrapposte.

I parametri termici della prima simulazione sono noti. Per conoscere la conducibilità termica nella seconda simulazione si applica la legge di Fourier (6).

L'impulso termico nelle due simulazioni è uguale e l'interdistanza tra i punti di osservazione è mantenuta costante. Perciò il rapporto tra le differenze di temperatura misurate tra gli stessi punti di osservazione nelle due simulazioni e il rapporto tra i valori complessivi di conducibilità termica della roccia, saranno uguali:

$$\frac{\Delta T_{lab}}{\Delta T_{bib}} = \frac{\lambda_{lab}}{\lambda_{bib}} \quad (30)$$

Sostituendo nell'Eq. 30 i valori di ΔT misurati sperimentalmente e il valore di conducibilità termica ottenuto attraverso le misure dirette, si è ricavato il valore di conducibilità termica della trachite nel secondo modello, che è risultato pari a 1,95 W/mK. La deviazione di questo valore da quello ottenuto in laboratorio è minore ed 5%. Durante il processo di *back analysis* sono variati i parametri termici di ogni minerale in modo da far convergere ulteriormente i due valori.

L'analisi di sensitività ha dimostrato come le fasi che maggiormente esercitano un'influenza sui parametri termici globali della roccia sono la pasta di fondo, l'anortite e in misura minore l'apatite. Di quest'ultimo minerale solo la conducibilità termica può essere considerata significativa.

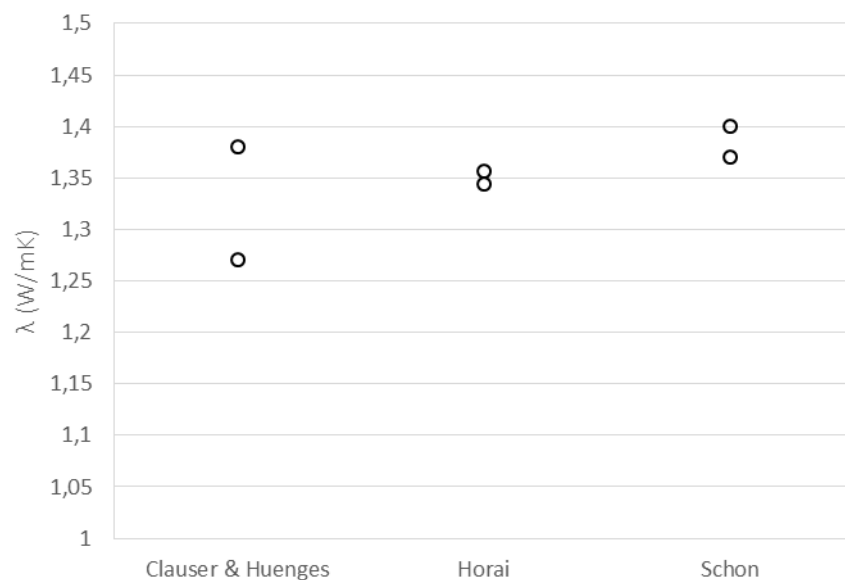


Figura 29. Valori bibliografici di conducibilità termica dell'apatite.

Come si nota da un confronto bibliografico (Figura 29) tuttavia questi valori sono piuttosto omogenei. Perciò una variazione ragionevole dei valori di conducibilità

termica dell'apatite non può giustificare un cambiamento significativo nei parametri termici della roccia.

Pertanto è stata effettuata una serie di simulazioni variando i parametri termici di anortite e matrice. Le differenze di temperatura mediamente registrata ai punti di osservazione tra il modello che utilizza i parametri termici ottenuti sperimentalmente e quello creato utilizzando i valori bibliografici vanno da 0,6 a 1,5°C a 41s e vanno attenuandosi in funzione del tempo.

Quello che emerge dalla *back analysis* è che l'unico parametro che può giustificare tali variazioni di temperatura è la capacità termica della pasta di fondo. Non ci si può aspettare una corrispondenza perfetta fra i valori per il semplice motivo che assegnando valori costanti a tutte le fasi si ottengono isoterme lineari e parallele mentre assegnando parametri termici diversi le isoterme vengono deformate. Tuttavia assumendo come valore di capacità termica della matrice 2,5 MJ/m³K la differenza tra le temperature misurate nei due modelli fitta mediamente con uno scarto dell'1%.

Questa analisi ha dimostrato la validità dell'utilizzo della modellazione numerica per simulare il trasporto di calore alla scala microscopica. La deviazione dei valori ottenuti rispetto ai dati sperimentali può essere considerato trascurabile: infatti risulta essere dello stesso ordine di grandezza dell'errore dello strumento utilizzato.

A differenza di quanto ci si aspettava, per le fasi minerali il valore di capacità termica risulta il parametro più influente sulla conduzione di calore. Solo le fasi più abbondanti danno un contributo significativo alle proprietà termiche complessive della roccia con l'unica eccezione dell'apatite. Questo effetto, simile a quello esercitato dai pori, è attribuibile ai bassi valori di conducibilità termica che devia l'onda termica aumentando il gradiente di temperatura nell'intorno del cristallo.

In generale si può affermare che una fase che non sia abbondante in una roccia contribuisce significativamente ai parametri termici complessivi se presenta un forte contrasto nei valori di conducibilità termica rispetto alle altre fasi.

7. Conclusioni

Questo lavoro di tesi si propone di dare un contributo allo studio dei processi di trasporto di calore nei materiali litici, valutando i fattori che maggiormente influenzano le proprietà termiche delle rocce. Lo studio è stato condotto sperimentalmente, anticipato da un approfondito lavoro di ricerca bibliografica e sostenuto dall'impiego di modelli numerici dedicati all'analisi di dettaglio del trasferimento di calore in mezzi rocciosi.

Le misure sperimentali sono state condotte su 47 campioni litici e di cristalli. Le proprietà petrofisiche misurate sono state porosità aperta e densità, essendo questi i fattori fisici che maggiormente influenzano il trasporto di calore in una roccia. Per quanto riguarda le proprietà termiche degli stessi campioni, sono stati misurati i valori di conducibilità e di capacità termica.

La correlazione tra parametri termici e fisici è evidente, come del resto ci si aspettava sulla base delle informazioni bibliografiche, tuttavia il numero di campioni analizzati non è stato ritenuto sufficientemente rappresentativo per consentire di definire dei trend ben delineati. In particolare si è posta particolare attenzione allo studio della conducibilità termica, ritenuto essere il parametro termico che maggiormente influenza il trasporto di calore nei materiali litici. I valori misurati mostrano una relazione diretta con i valori di densità ed inversa con valori di porosità. Quest'ultimo parametro si è dimostrato essere il fattore caratterizzante le proprietà termiche dei campioni analizzati.

Le misure termiche sui campioni sono state condotte su due facce mutuamente perpendicolari del campione ricavando informazioni relative al grado di anisotropia delle varie litologie. Dallo studio qui effettuato risulta immediatamente evidente che le fasi mineralogiche presenti nei campioni analizzati e la loro tipologia genetica hanno condizionato in modo determinante le loro proprietà petrofisiche.

Il presente studio ha consentito di creare un primo database di livello nazionale dei valori di conducibilità termica di rocce e minerali completato con le informazioni ottenute dai dati pubblicati di oltre trenta autori. Questo database andrà ad implementare una banca dati internazionale, fondamentale per studi ed applicazioni in campo geotermico.

Il range dei parametri termici è risultata essere elevata per ognuna delle numerose litologie considerate in questo studio, a causa dell'ampia variabilità delle condizioni tessiturali e mineralogiche dei singoli litotipi considerati, nonché delle condizioni e metodi di misura dei parametri termici.

Si è infine proceduto all'esecuzione di un primo test di analisi di dettaglio a scala microscopica dei processi di trasporto termico, effettuato utilizzando un modello numerico agli elementi finiti di una sezione sottile di trachite. È stato simulato un impulso di calore che attraversa la sezione sottile valutando l'influenza dei parametri termici della fasi mineralogiche presenti.

Quanto emerge dal modello numerico è che i parametri termici di una roccia sono influenzati dalle fasi che hanno valori di conducibilità termica particolarmente bassi e dai valori di capacità termica delle fasi più abbondanti anche se disperse.

L'applicazione della modellazione numerica allo studio della conduzione termica si è rivelato un approccio interessante e potrebbe essere applicato ad altre litologie oltretutto a materiali anche non litici. I risultati della modellazione numerica si sono dimostrati coerenti con quelli ottenuti sperimentalmente; la deviazione del 5% riscontrata è attribuibile a possibili incertezze dei parametri iniziali assegnati al modello, in particolare ai valori ottenuti dalla ricerca in letteratura. Vista la grande variabilità dei dati una stima corretta per un caso particolare risulta particolarmente difficoltosa.

I risultati ottenuti forniscono un quadro generale del trasporto di calore alla microscala; confermano quanto emerso dalla ricerca in letteratura e dalle misure dirette. Si è quindi dimostrata la validità di questa metodologia d'indagine.

Le possibilità di applicazione dei modelli numerici, ottenuti come illustrato in questo lavoro di tesi, sono molto ampie. Lo studio potrebbe essere esteso ad altre litologie e validato da misure dirette, non solo di conducibilità, ma anche di capacità termica.

Inoltre questo lavoro di tesi potrebbe essere continuato implementando le raccolte dei parametri termici dei materiali litici, praticamente inesistenti a livello nazionale ma necessarie per lo sviluppo della geotermia.

8. Bibliografia

- ASTM D 5334-00, Standard Test Method for Determination of Thermal Conductivity of Soil and Soft Rock by Thermal Needle Probe Procedure.
- ASHRAE Handbook (2011), Heating, Ventilating, and Air-Conditioning Applications.
- Baldessarri G. (2012), Analisi del Potenziale di Geoscambio dell'Area Compresa nel Foglio 006 - TN del CARG, Università degli Studi di Padova.
- Banks D., King W. & Findlay J. (2012), Field determination of shallow soil thermal conductivity using a short-duration needle probe test, *Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology*, Vol. 45, pp. 497–504.
- Birch, F., and Clark, H. (1940). The Thermal Conductivity of rocks and its dependence upon temperature and composition. *Am. J. Sci.*, Vol. 238, pp. 529-558.
- Bloomer J. R. (1981), Thermal conductivities of mudrocks in the United Kingdom, *Q. J. Eng. Geol. London*, Vol. 14, pp. 357-362.
- Brigaud F., Vasseur G. (1989), Mineralogy, porosity and fluid control on thermal conductivity of sedimentary rocks, *Geophysical Journal*, Vol. 98, pp. 525-542.
- Bording T. S., Nielsen S. B., Balling N. (2015), the transient divided bar method for laboratory measurements of thermal properties, *Geophys. J. Int.*, Vol. 207, pp. 1446–1455.
- Buggiarin S. (2014), Thermophysical Properties of Euganean Hills Lithologies Related to Underground Thermal Storage Feasibility, Università degli Studi di Padova.
- Cermak, V., Rybach, L. (1982), Thermal conductivity and specific heat of minerals and rocks. In: *Landolt-Bornstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*. Group (Geophysics and Space Research), Berlin-Heidelberg, Springer.
- Chiasson, A.C., S.J. Rees, J.D. Spitler. (2000), A Preliminary Assessment of the Effects of Ground-Water Flow on Closed-Loop Ground-Source Heat Pump Systems. *ASHRAE Transactions*. 106(1): 380-393.
- Clauser, C., and Huenges, E. (1995). Thermal conductivity of Rocks and minerals. *Am. Geophys. Union*.
- De Lullo, A. (2016). Caratterizzazione termofisica del magazzino ipogeo per la frigoconservazione di Rio Maggiore (Val di Non - TN). Università degli studi di Padova.

- Diao N., Li Q., Fang Z. (2004), Heat transfer in ground heat exchangers with groundwater advection, *International Journal of Thermal Sciences* 43, pp. 1203–1211.
- Gaal P. S., Thermitus M. A., Stroe D. E. (2004), *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 78, pp. 185–189
- Gangyan G. (2005), *Physical Properties of Alpine Rocks: A Laboratory Investigation*, University of Geneva.
- Gray A.S., Uher C. (1977), Thermal conductivity of mica at low temperatures, *Journal of Material Science*, Vol. 12, pp. 959-965.
- Harmathy TZ (1970) Thermal properties of concrete at elevated temperatures, *J Mater* 5:47-74.
- Horai K., Baldrige S. (1972), Thermal conductivity of nineteen igneous rocks. Application of the needle probe method to the measurement of the thermal conductivity of rock. Estimation of the thermal conductivity of rock from the mineral and chemical compositions. *Phys. Earth Planet Interi.*
- Horai K. (1971), Thermal Conductivity of Rock-Forming Minerals, *Journal of Geophysical Research*, Vol. 76, pp. 1278-1307.
- Joffe A. F. (1956), Heat transfer in semiconductors, *Can. J. Phys.*, Vol. 34, pp 1342-1355.
- Kobranova, V.N., (1989), *Petrophysics*. MIR Publ. Springer-Verlag, Moscow.
- Lee Y., Deming. D. (1998), Evaluation of thermal conductivity temperature corrections applied in terrestrial heat flow studies, *Journal of Geophysical Reserch* Vol. 103, pp. 2447-2454.
- Lienhard J. H. V (2011), *A Heat Transfer Text Book* 4th edition, Phlogiston Press.
- Lockmuller N., Redgrove J. (2003), Measurement of thermal conductivity with the needle probe, *High Pressures*, Vol. 35/36, pp. 127-138.
- McGuinness, Turlough, Hemmingway, Phil, Long, Mike, (2014), Design and Development of a Low-Cost Divided-Bar Apparatus, *Geotechnical Testing Journal*, Vol. 37, pp. 1–12.
- Merci I. (2013), *Analisi del Potenziale di Geoscambio della Provincia di Verona*, Università degli Studi di Padova.
- Metsik M.S. (1960), *Soy. Phys. Solid State* 1, 991.
- Moiseyenko U. I., Sokolova L. S., Istomin V.Y (1970), *Electric and Thermal Properties of Rock*, Nauka Press.
- Mottaghy D., Schellschmidt T.R., Popov Y. A., Clausera C., Kukkonend I.T., Novere G., Milanovskyf S., Romushkevichc R.A. (2005), New heat flow data from the immediate vicinity of the Kola super-deep borehole: Vertical variation in heat flow confirmed and attributed to advection, *Tectonophysics*, Vol. 401, pp. 119–142.

- Mottaghy D., Vosteen H. D., Schellschmidt R. (2008), Temperature dependence of the relationship of thermal diffusivity versus thermal conductivity for crystalline rocks, *Int J Earth Sci*, Vol. 97, pp. 435-442.
- Norma UNI EN 1936:2001. Determinazione delle masse volumiche reale ed apparente e della porosità totale e aperta.
- Ozkahraman H. T., Selver R., Isik E. C. (2004), Determination of the thermal conductivity of rock from P-wave velocity, *International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences*, Vol.41, pp. 703–708.
- Park C., Synn J. H., Shin H. S., Cheon D.S., Lim H.D., Jeon S.W. (2004), Experimental Study on the Thermal Characteristic of Rock at Low Temperature, *Int. J. Rock Mech. Min. Sci.*, Vol. 41, No. 03.
- Parker W. J., Jenkins R.J., Butler C. P., Abbott G. L. (1961), *J. Appl. Phys.*, Vol. 32, pp. 1679-1684.
- Pasquale V., Gola G., Chiozzi P., Verdoya M. (2011), Thermophysical properties of the Po Basin rocks, *Geophys. J. Int.*, Vol. 186, pp. 69–81.
- Popov, Y.A., Pribnow, D.F.C., Sass, J.H., Williams, C.F., and Burkhardt, H. (1999). Characterization of thermal properties by high-resolution optical scanning. *Geothermics* 28, 253–276.
- Popova Y.A., Pribnow D.F.C., Sass J.H., Williams, C.F., Burkhardt H. (1998), Characterization of rock thermal conductivity by high resolution optical scanning, *Geothermics*, Vol. 17, pp 142-165.
- Ratcliffe E.H. (1959), Thermal conductivities of fused and crystalline quartz, *British Journal of Applied Physics*, Vol.10, pp. 22-25.
- Reiter, M., and Tovar, J.C., 1982, Estimates of terrestrial heat flow in northern Chihuahua, Mexico, based upon petroleum bottom-hole temperatures, *Geological Society of America Bulletin*, Vol. 93, pp. 613-624.
- Robertson, E.C. (1988). *Thermal Properties of Rocks* (Reston: U.S. Geol. Survey).
- Sass, J.H. (1965). The thermal conductivity of fifteen feldspar specimens. *J. Geophys. Res.* 70.
- Schön, J. (2011). *Physical properties of rocks: a workbook*, Amsterdam, Boston, Elsevier.
- Sher A., Wang K., Wathen A., Maybank P. J., Mirams G. R., Abramson D., Noble D., Gavaghan D. J. (2013), A local sensitivity analysis method for developing biological models with identifiable parameters: Application to cardiac ionic channel modelling, *Future Generation Computer Systems*, Vol. 29, pp. 591–598.
- Simion S. (2016), *Multiscale Petrophysical and Thermal Properties Analysis of Rocks*, Università degli Studi di Padova.
- Sundberg J. Back P., Ericsson L., Wrafter J. (2009) Estimation of thermal conductivity and its spatial variability in igneous rocks from in situ density logging, *International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences*, Vol. 46, pp. 1023–1028.

- VDI 4640 Blatt 2 (2010), Thermische Nutzung des Untergrunds – Erdgekoppelte Wärmepumpen.
- Von Herzen, R., and Maxwell, A.E. (1959). The Measurement of Thermal Conductivity of Deep-Sea Sediments by a Needle-Probe Method. *J. Geophys. Res.* 64.
- Vosteen H.-D., Schellschmidt R. (2003). Influence of temperature on thermal conductivity, thermal capacity and thermal diffusivity for different types of rock. *Physics and Chemistry of the Earth* 28 (2003), pp. 499–509.
- Waples D.W., Waples J.S. (2004). A review and evaluation of specific heat capacities of rocks, minerals, and subsurface fluids. Part1: Minerals and Nonporous rocks. *Natural Resources Research*, Vol. 13, No. 2, June 2004.
- Yasar E., Erdogan, Y., Guneyli H. (2008), Determination of the thermal conductivity from physico-mechanical properties, *Bull Eng Geol Environ.*, Vol.67, pp. 219–225.

Sitografia

www.astm.org

www.cheap-gshp.eu

www.ctherm.com

www.mikepoweredbydhi.com

www.wikipedia.org

Allegato. Litologie dei campioni analizzati

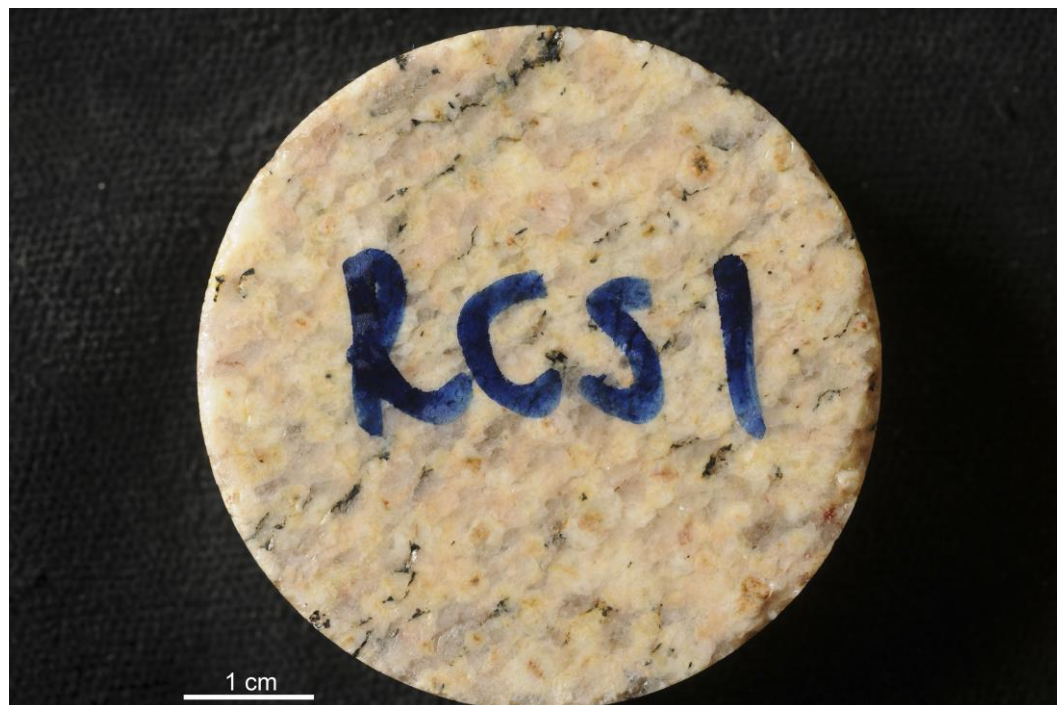


Figura 30. Campione RCS1. Granito proveniente da Dublino (IR), formazione Leinster Granite.

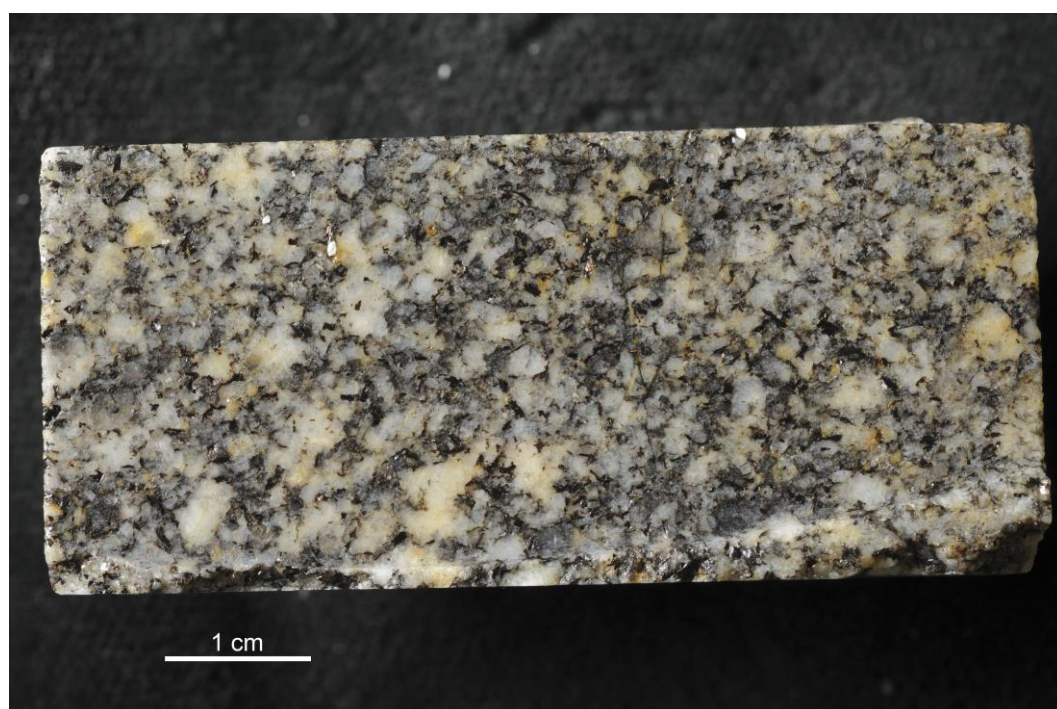


Figura 31. Campione RCS2. Granito proveniente da Dublino (IR), formazione Leinster Granite.



Figura 32. Campione BG 10 A. Wackestone proveniente da Drogheda (IR), formazione di Crufty.

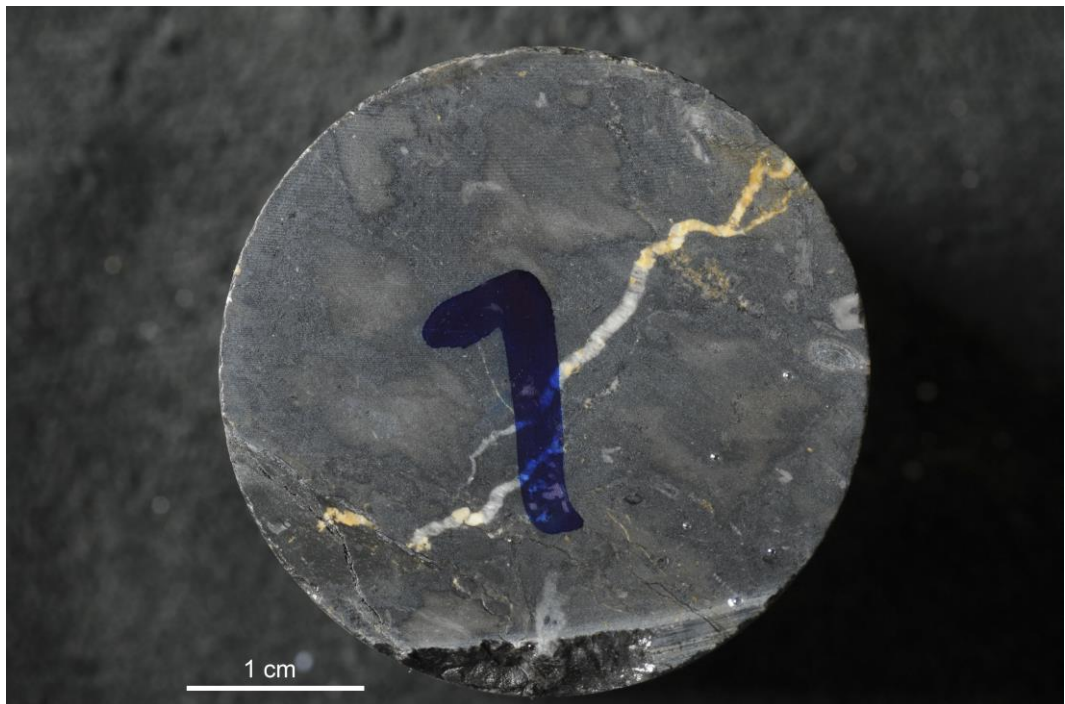


Figura 33. Campione AD 8. Calcare con intercalazioni marnose e di materia organica proveniente da Blanchwardtown (IR), formazione di Boston Hill.

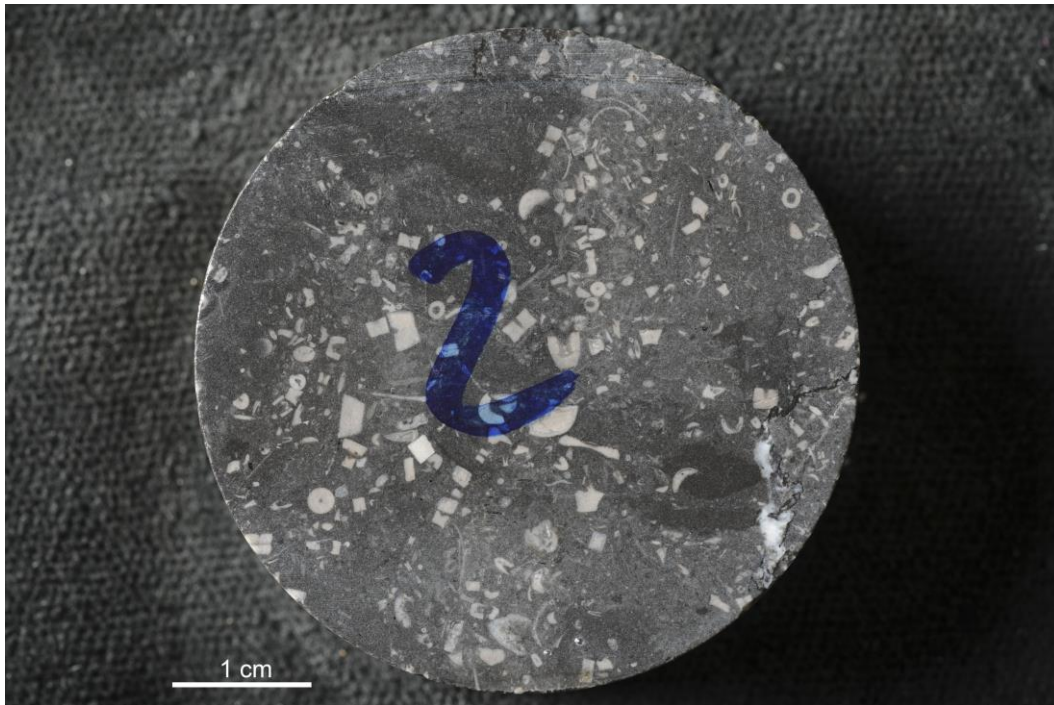


Figura 34. Campione 1632 22 A. Calcare fossilifero ricco in materia organica proveniente da Newbridge (IR), formazione Ballysteen.



Figura 35. Campione 1632 33 BV. Calcare marnoso nodulare, proveniente da Newbridge, formazione di Boston Hill.



Figura 36. Campione 1632 33 VR. Calcare mamoso massivo proveniente da Newbridge (IR), formazione di Waulsortion.

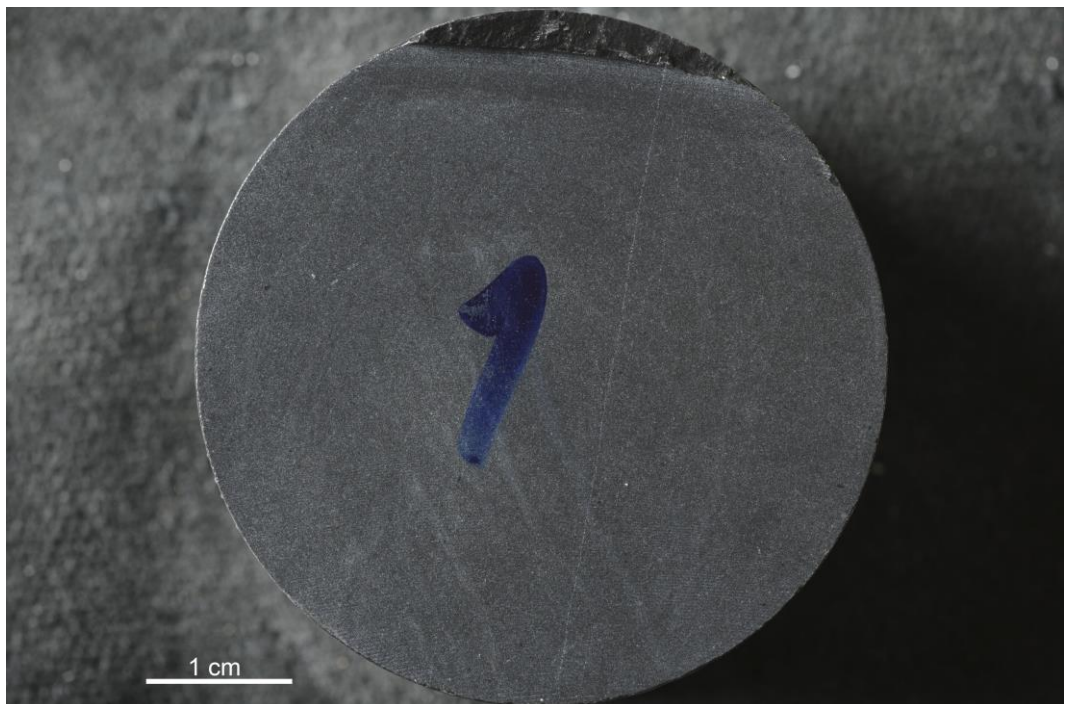


Figura 37. Campione 87/11 BB. Shale proveniente da Beggars Bush (IR), formazione di Calp/Lucan.

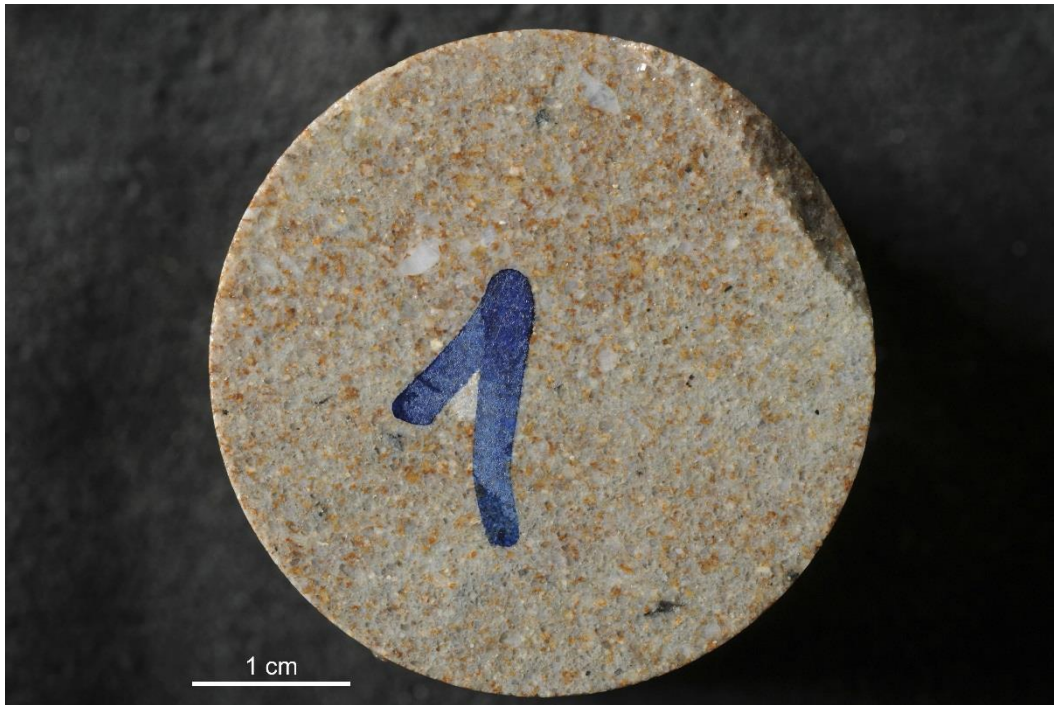


Figura 38. Campione LH BH6 6. Arenite proveniente da Lyons Hill (IR), formazione Old Red Sandstone.



Figura 39. Campione 97/6. Granito proveniente da Blessington (IR), formazione Leinster Granite.

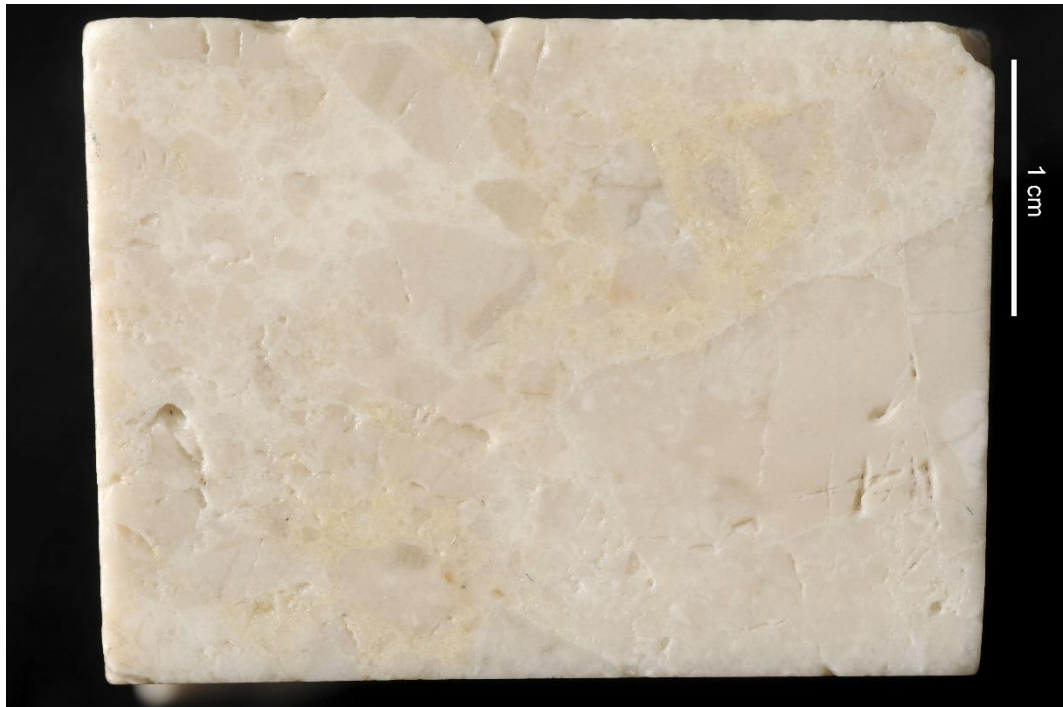


Figura 40. Campione CAL 13.1. Calcare proveniente da Amantea (IT).

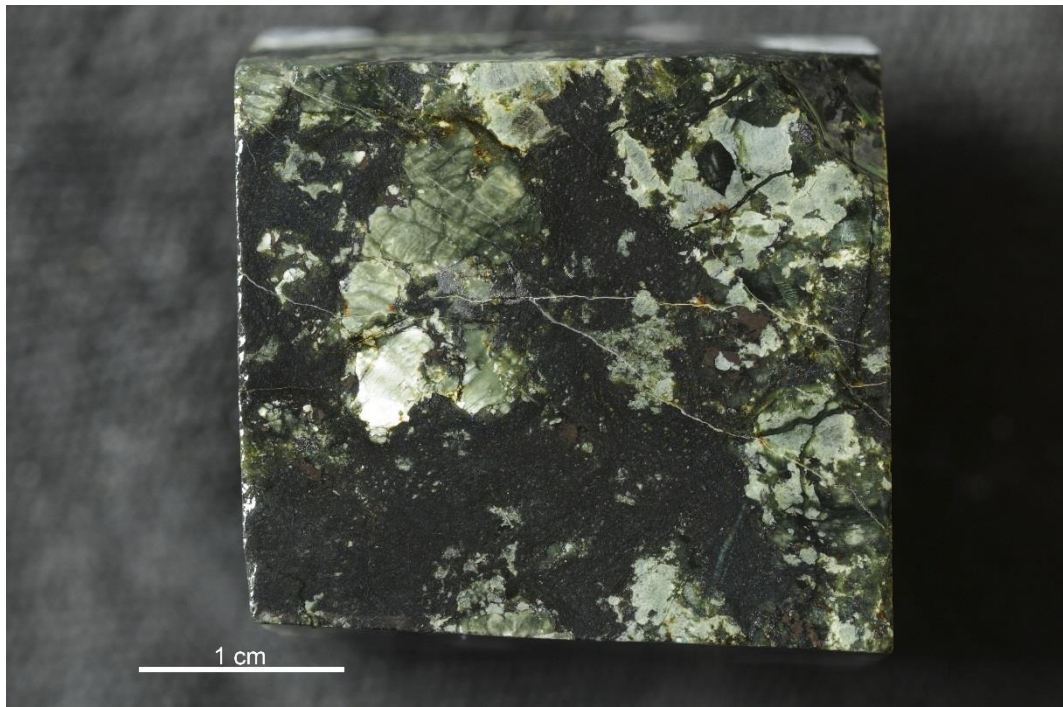


Figura 41. Campione CAL 14.1. Serpentinite proveninte da Amantea (IT).



Figura 42. Campione CAL 17.1. Scisto a muscovite e biotite proveniente da Paola (IT).



Figura 43. Campione CAL 25.1. Gneiss a granato, biotite e sillimanite proveniente da Rende (IT).

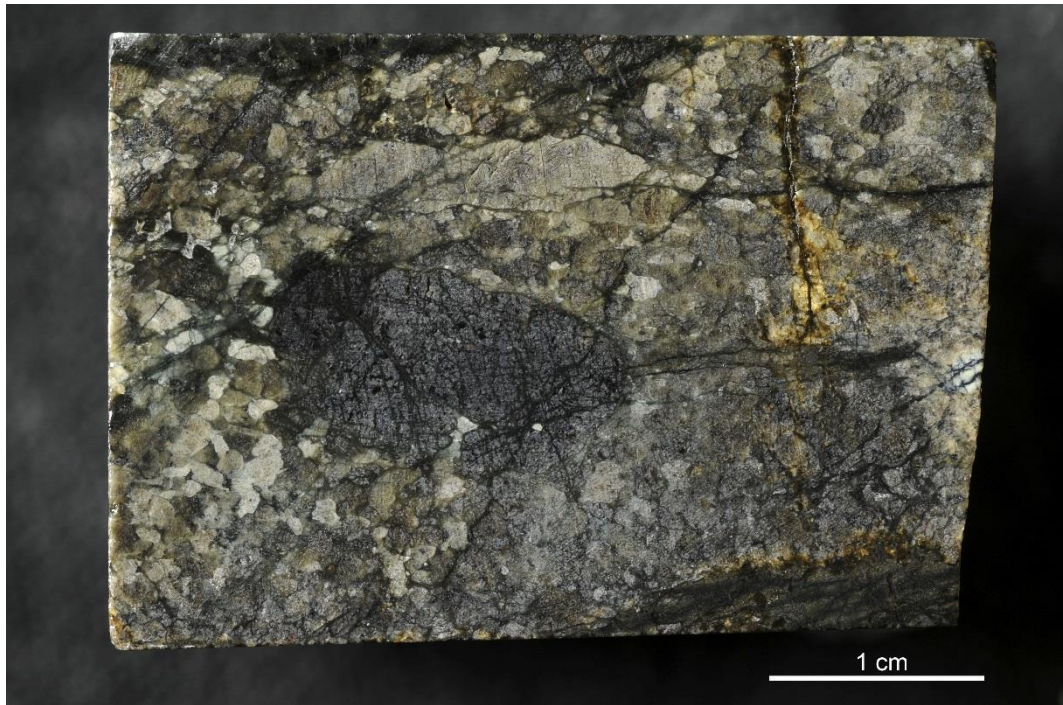


Figura 44. Campione CAL 26.1. Serpentinite proveniente da Rende (IT).



Figura 45. Campione CAL 32.4. Granodiorite proveniente da Soverato (IT).



Figura 46. Campione NA 06.2. Tefrite leucitica proveniente da Roccamonfina (IT).

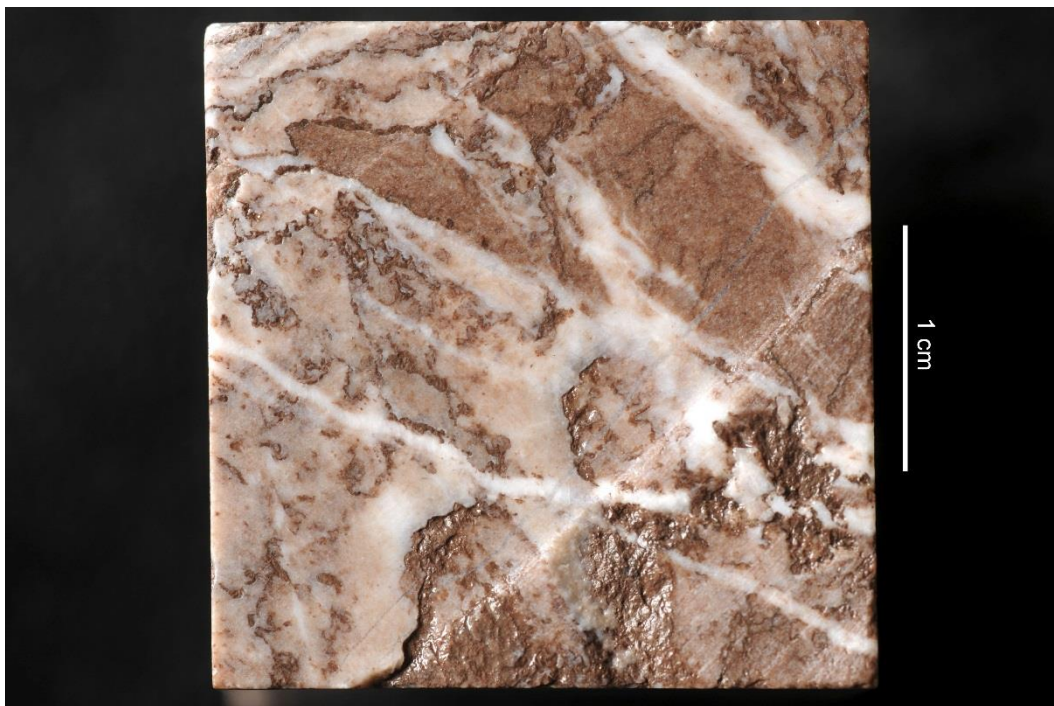


Figura 47. Campione NA 26.3. Calcarenite proveniente da Piano Antico (IT).



Figura 48. Campione NA 34.2. Conglomerato con clasti prevalentemente carbonatici proveniente da La Retara (IT).

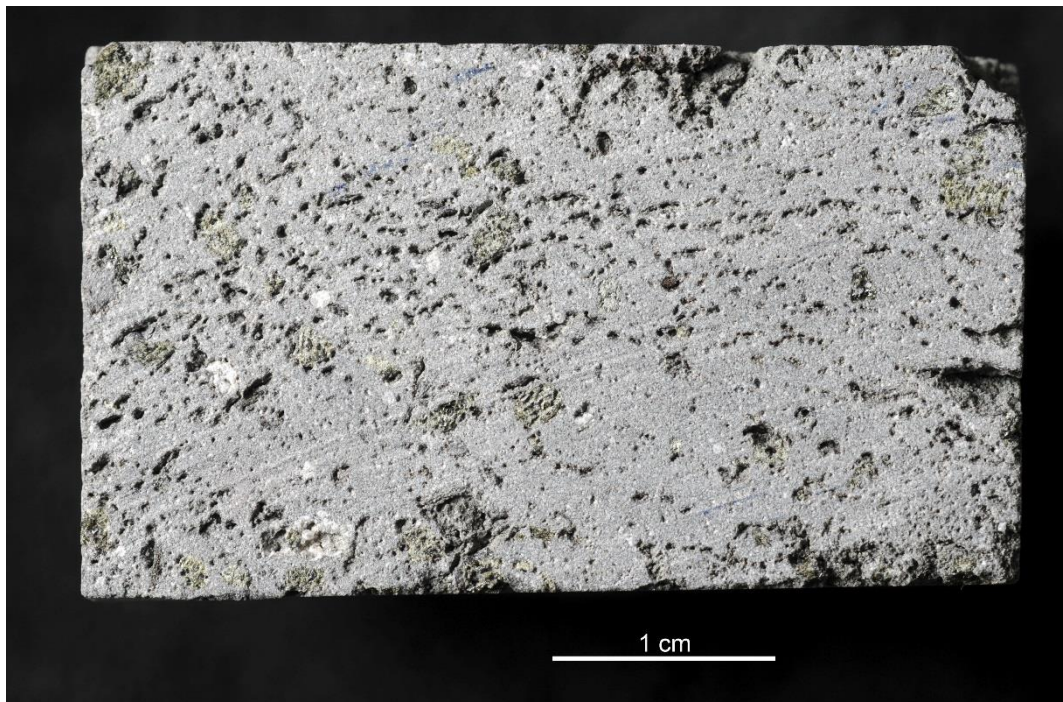


Figura 49. Campione NA 46.1. Tefrite proveniente da Torre del Greco (IT).



Figura 50. Campione BA 2.1. Calcere micritico proveniente dalla provincia di Bari (IT).

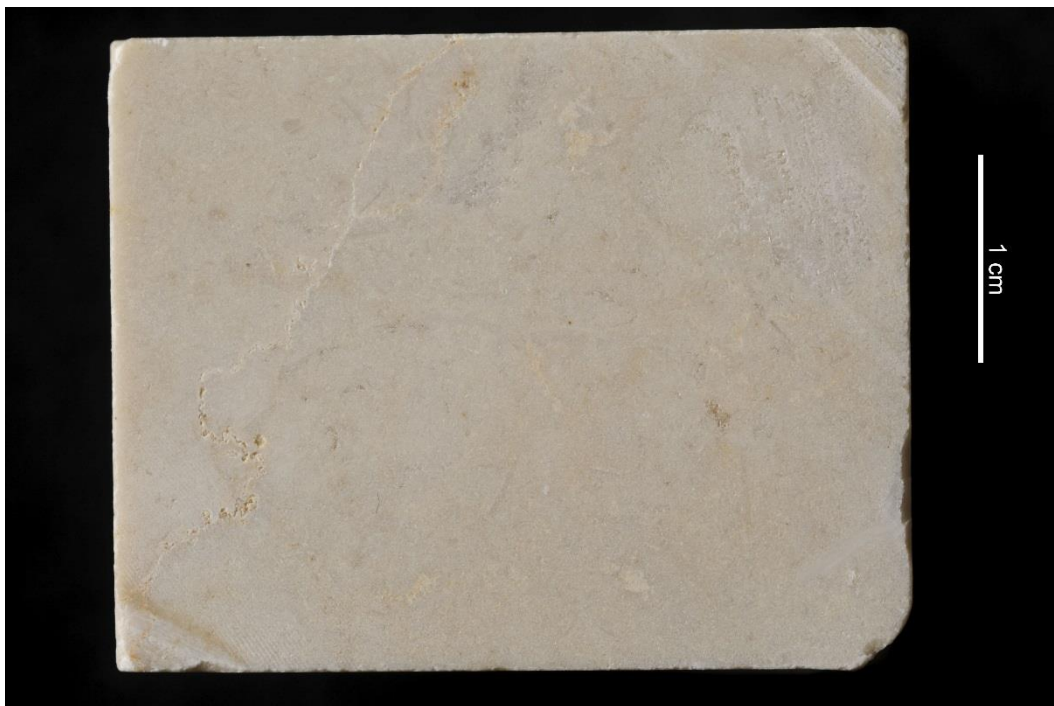


Figura 51. Campione BA 3.1. Calcere micritico proveniente dalla provincia di Bari (IT).



Figura 52. Campione AG 40. Calcarenite proveniente da San Vito Lo Capo (IT).



Figura 53. Campione PA 14. Diasporo proveniente da Termini Imerese (IT).



Figura 54. Campione G 2.3. Fillade proveniente da Madrano di Pergine Valsugana (IT), formazione delle filladi quarzifere della Valsugana.

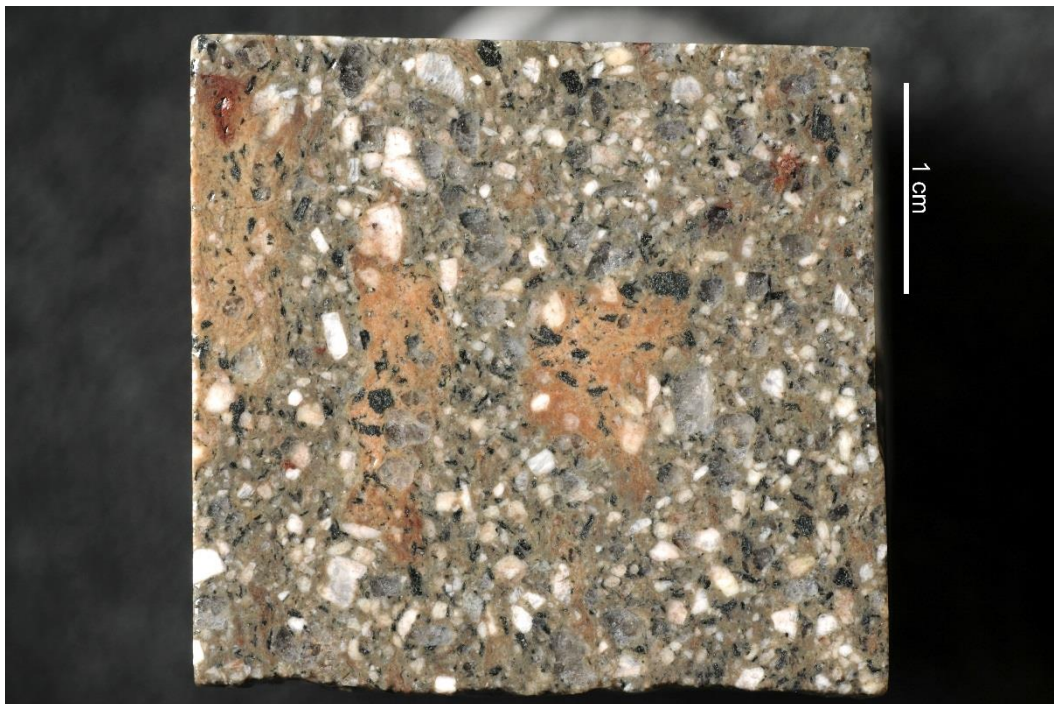


Figura 55. Campione G 3.3. Porfido proveniente da Albiano (IT), formazione di Ora.



Figura 56. Campione G 3.4. Porfido proveniente da Albiano (IT), formazione di Ora.



Figura 57. Campione G 9.1. Marna proveniente da Palù di Giovo (IT), formazione del Werfen, orizzonte di Andraz.



Figura 58. Campione G 9.4. Marna proveniente da Palù di Giovo (IT), formazione del Werfen, orizzonte di Andraz.



Figura 59. Campione G 12.1. Dolomia proveniente da Ville di Giovo (IT), formazione del Werfen, membro di Contrin.

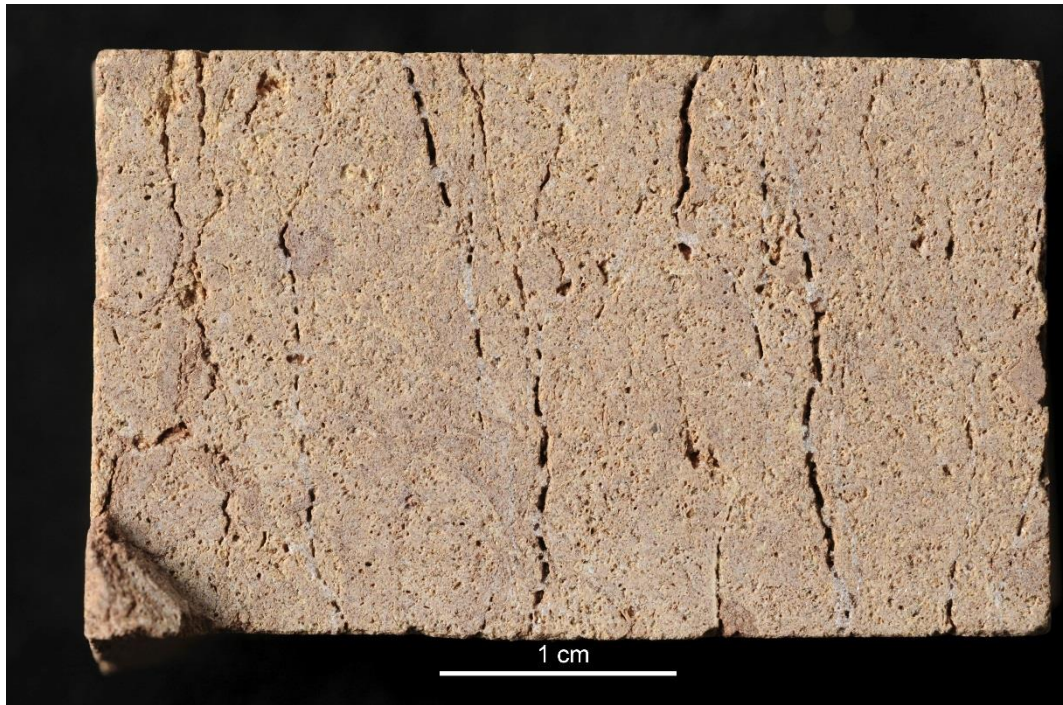


Figura 60. Campione G 16.2. Arenite marnosa proveniente da Pressano (IT), formazione del Werfen, membro di Campil.

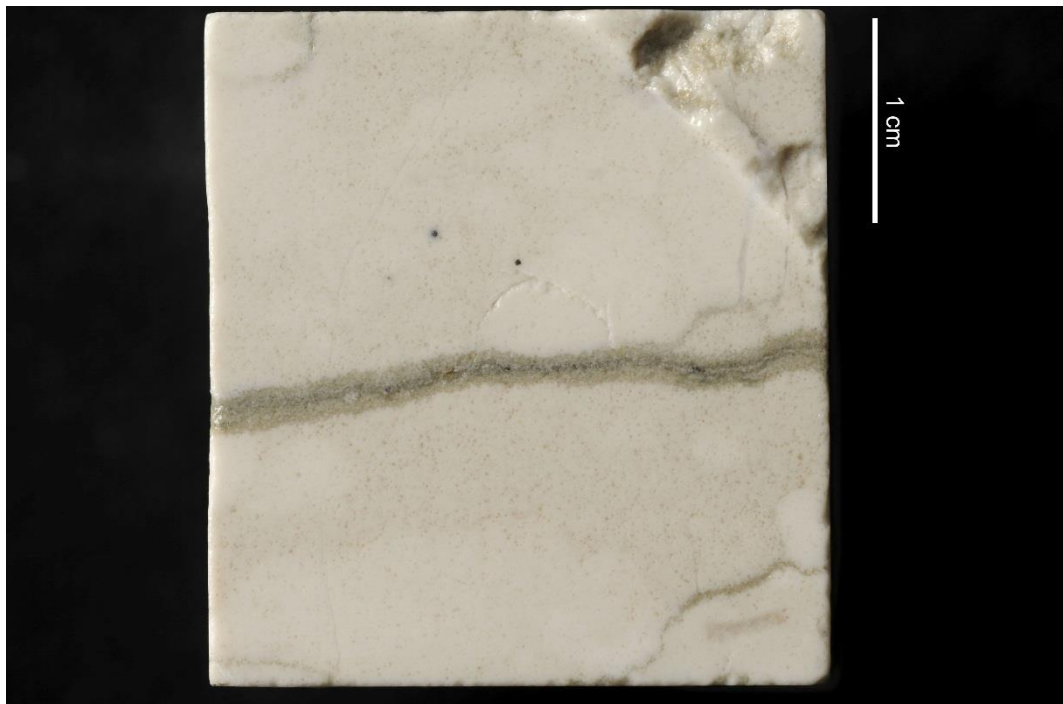


Figura 61. Campione G 23.2. Maiolica proveniente da Tavenaro (IT), formazione del Biancone.

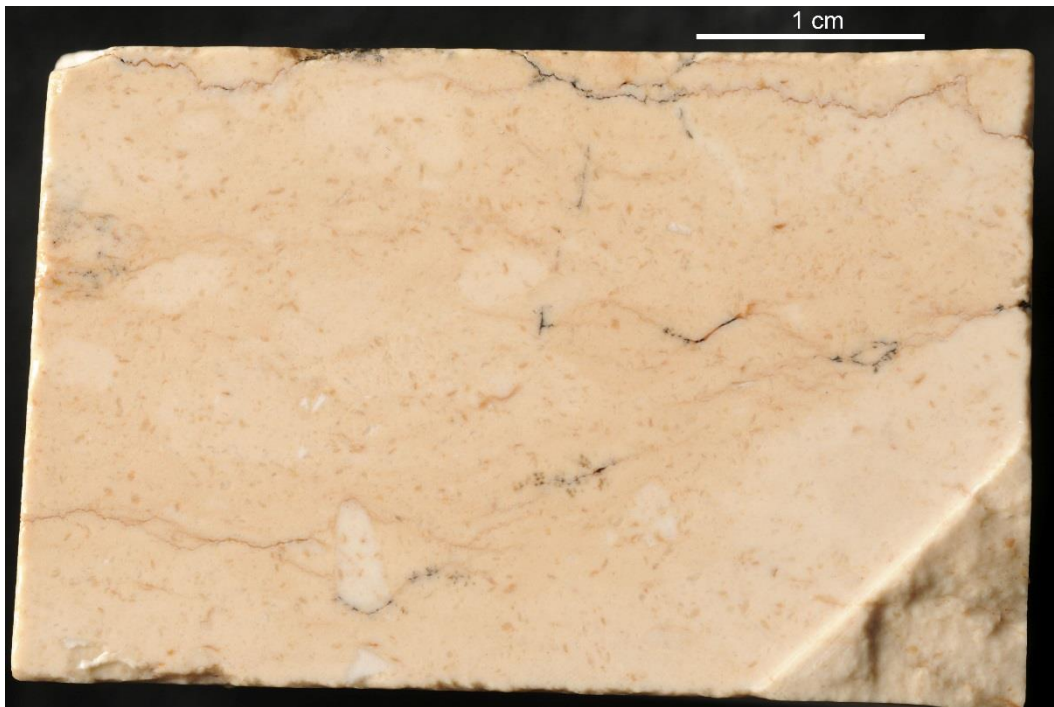


Figura 62. Campione I 02.1. Calcare marnoso proveniente da Sant'Anna d'Alfaedo (IT), formazione della Scaglia Rossa.



Figura 63. Campione I 04.1. Calcare rosso proveniente da Cerro Veronese (IT), formazione del Rosso Ammonitico Veronese.

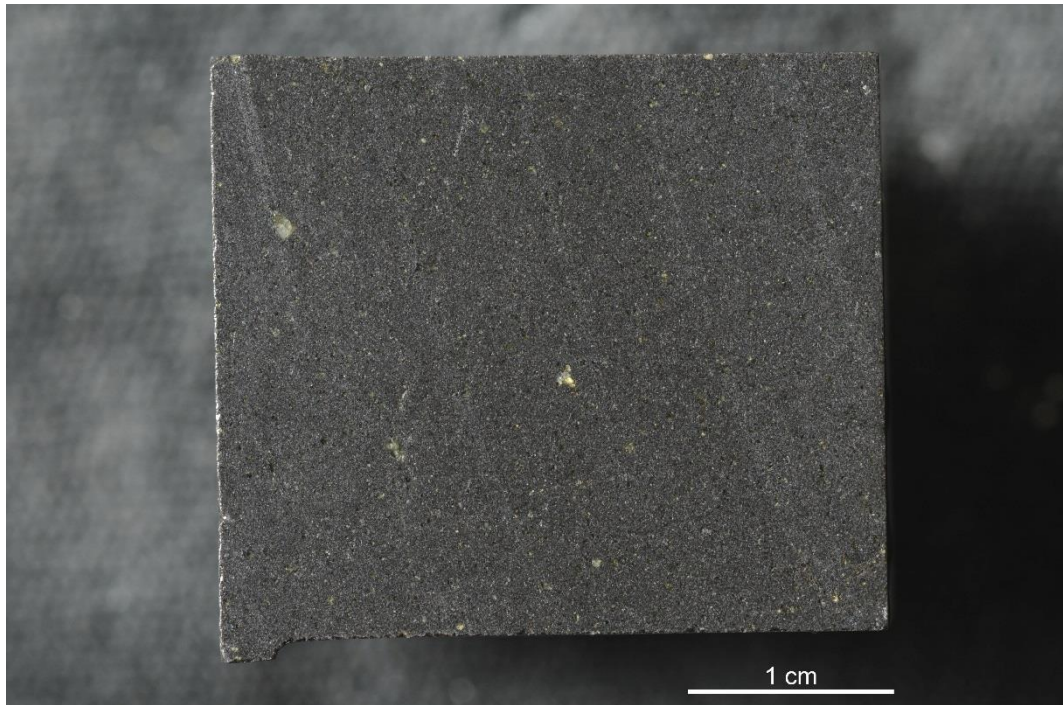


Figura 64. Campione B 01. Basalto proveniente da Abano Terme (IT).

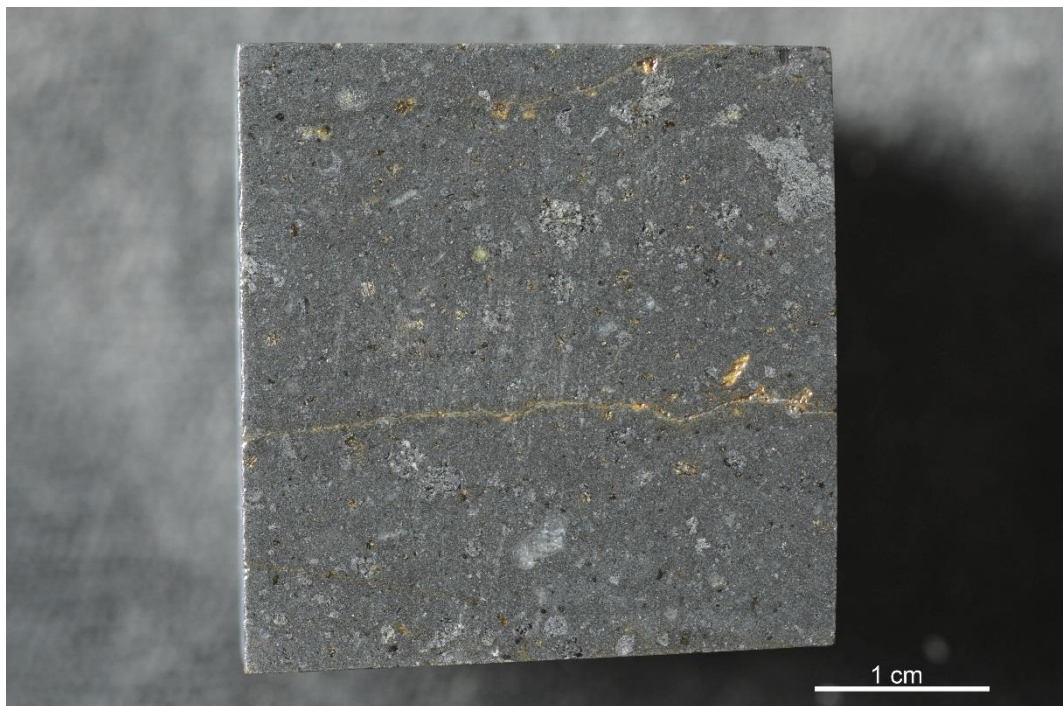


Figura 65. Campione B 01. Basalto proveniente da Tregnago (IT).